This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

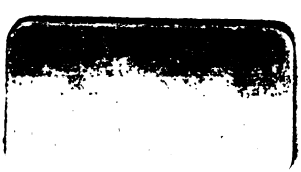
Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

BIOCHEM.
LIBRARY

THE LIBRARY
OF
THE UNIVERSITY
OF CALIFORNIA

EMIL FISCHER COLLECTION

PRESENTED BY HIS SON



Prof. Hermann Fischer
Basel
Rötimeyerstr. 22

ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN UND REDIGIRT

VON

F. WÖHLER, J. LIEBIG, H. KOPP,
E. ERLENMEYER, J. VOLHARD.

BAND CLIX.

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.
1871.

ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN UND REDIGIRT

VON

F. WÖHLER, J. LIEBIG, H. KOPP,
E. ERLENMEYER, J. VOLHARD.

NEUE REIHE. BAND LXXXIII.

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.
1871.

Chemistry Lib.

QD 1
J9
v. 159-160
CHEMISTRY LIBRARY
BIOCHEM. LIBRARY

Inhaltsanzeige des CLIX. Bandes.

Erstes Heft.

Seite

Untersuchungen über die Constitution der zweifach-substituirten Benzole; von E. Ador und Victor Meyer 1

Ueber gallussaure Aether; von Fr. Ernst und C. Zwenger . . 27

Untersuchungen einiger aus Phosphorsalz- und Boraxschmelze krystallisirter Körper; von A. Knop (Fortsetzung) 36

Ueber normale Valeriansäure; von Ad. Lieben und A. Rossi . 58

Ueber normalen Amylalkohol und Capronsäure; von Denselben 70

Synthese des normalen Propylalkohols mittelst Aethylalkohols; von A. Rossi 79

Ueber die Bestimmung der Alkalien in Silicaten durch Aufschliefsung mit kohlensaurem Kalk und Salmiak; von J. Lawrence Smith 82

Untersuchungen über die Allylgruppe.

VII. Ueberführung des Allylalkohols in Propylalkohol; von B. Tollens 92

VIII. Ueber das Allylcyanür oder Crotonitril; von A. Rinne und B. Tollens 105

IX. Oxydation des Allylalkohols; von Denselben . 110

Ueber die angebliche Bibasicität der Glucon- und Lactonsäure; von Rudolph Fittig 111

Ueber die Einwirkung der schwefligen Säure auf Platinchlorid; von K. Birnbaum 116

M644344

Seite

Ueber die Zersetzungstemperatur des Schwefelwasserstoffgases; von Jacob Myers 124

Ueber arsenhaltiges Schwefelwasserstoffgas; von Demselben . 127

Zweites Heft.

Untersuchungen über die Constitution des Piperins und seiner Spaltungsproducte Piperinsäure und Piperidin; von Rud. Fittig und Ira Remsen 129

Notizen zur organischen Analyse; von Hugo Schiff 158

Untersuchung über Glycerin- und Allylverbindungen und ihre gegenseitigen Beziehungen; von H. Hübner und Karl Müller 168

Kaliumamalgam und Natriumamalgam; von K. Kraut und O. Popp 188

Ueber Phenyläther und Diphenylenoxyd; von Wilhelm Hoffmeister 191

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Innsbruck.

11. Ueber Disulfobenzoësäure und eine neue Dioxybenzoësäure; von L. Barth und K. Senhofer 217

12. Ueber die Umwandlung der Oxybenzoësäure in Protocatechusäure und die Constitution der letzteren; von L. Barth 230

13. Ueber Bimethyl- und Biäthylprotocatechusäure; von Rudolf Koelle 240

Umwandlung des Acetons in Milchsäure; von Ed. Linnemann und V. v. Zotta 247

Ueber das Zinntriäthylphenyl; von A. Ladenburg 251

Ueber Silicopropionsäure und ihren Aether; von C. Friedel und A. Ladenburg 259

Ueber die Anwendung poröser Hohlkegel zum Filtriren; von C. E. Munroe 274

Zur Bestimmung der Phosphorsäure; von Demselben 276

Einfache Darstellung von salzsaurem Kreatinin aus Harn; von Richard Maly 279

Seite

Drittes Heft.

Studien über die Verbindungen aus der Camphergruppe; von J. Kachler 281

Ueber. die Proteïnstoffe; von H. Hlasiwetz und J. Habermann 304

Ueber die Zeitdauer der Verdampfung und Wiederverdichtung fester Körper; von Alex. Naumann 334

Ueber die Hydrate des Magnesiumoxychlorids; von C. Bender . 341

Ueber Allantoïn und davon abgeleitete Körper; von E. Mulder . 349

Ueber die Umsetzung von Ameisensäure in Methaldehyd; von Demselben 366

Ueber eine neue Reihe aromatischer Kohlenwasserstoffe; von Th. Zincke 367

Ueber ein neues Thalliumdoppelsalz; von R. J. Friswell . . . 383

Ueber die Einwirkung der Schwefelsäure auf die natürlichen Alkaloïde; von H. E. Armstrong 387

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CLIX. Bandes erstes Heft.

Untersuchungen über die Constitution der zweifach-substituirten Benzole;

von *E. Ador* und *Victor Meyer*.

(Schlufs.)

IV. Sulfanilsäure.

Im ersten Theile dieser Untersuchungen *) sind bereits einige Versuche über die Sulfanilsäure, $C_6H_4\begin{cases}NH_2\\SO_3H\end{cases}$, erwähnt worden, welche von dem Gesichtspunkte mit unternommen wurden, dafs in dieser Säure die Gruppen NH_2 und SO_3H sich an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen des Benzols befinden. Die Betrachtung der durch directe Substitution des Anilins und Toluidins entstehenden Chlor-, Brom-, Jod- und Nitrosubstitutionsproducte hatte ergeben, dafs bei diesen Verbindungen stets die neu eintretende Gruppe die dem NH_2 benachbarte Stelle einnimmt, und hatte daher die Vermuthung nahe gelegt, dafs auch bei der Substitution des Anilins durch die Sulfogruppe SO_3H eine Verbindung mit benachbarten Seitenketten resultiren würde. Doch es war nicht diese Be-

*) Diese Annalen CLVI, 265.

trachtung allein, welche uns zu der Ansicht führte, die Sulfanilsäure möchte der 1,2-Reihe angehören. Vorläufige Versuche, namentlich das Verhalten der Sulfanilsäure bei der Oxydation, hatten uns einen Zusammenhang der Sulfanilsäure mit dem Chinon wahrscheinlich gemacht. Erwärmt man dieselbe nämlich mit chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure, so tritt augenblicklich der erstickende Geruch des Chinons auf. (Wir werden auf diese Beobachtung noch zurückkommen.) Auch die Constitution des von Schmitt *) durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Sulfanilsäure erhaltenen Diazoderivates, $C_6H_4\{^{N=N}_{SO_3}$ deutet auf eine benachbarte Stellung der Seitenketten, da in ihm zwei Kohlenstoffatome des Benzolringes durch eine zusammenhängende Atomgruppe verbunden sind; ein Umstand, der auch Kekulé **) veranlafste, die Frage aufzuwerfen, ob nicht die Sulfanilsäure die Seitenketten in benachbarter Stellung enthalte. Nach all dem hielten wir daher die 1,2-Stellung der Sulfanilsäure für in hohem Grade wahrscheinlich, und als dieselbe durch Ueberführung in Brombenzolsulfosäure und Bicyanbenzol auf die Terephtalsäure (1,4) zurückgeführt worden war ***), glaubten wir, uns bei diesen Versuchen nicht beruhigen zu dürfen, da möglicherweise im Verlaufe der Operationen eine Umlagerung aus der 1,2- in die 1,4-Reihe stattgefunden haben konnte. In dieser Vermuthung wurden wir dadurch bestärkt, dafs unsere Brombenzolsulfosäure nicht krystallisiren wollte, während die bekannte (1,4-)Säure Couper's zwar ebenfalls äufserst zerfliefslich ist, aber doch beim Stehen über Schwefelsäure gut krystallisirt. Die im Nachstehenden mitgetheilten

---

*) Diese Annalen CXX, 138.

**) Kekulé, organische Chemie III, 211.

***) Diese Annalen CLVI, 290.

Versuche beweisen indessen, dafs eine Umlagerung nicht im Spiele ist, und dafs die Sulfanilsäure wirklich die 1,4-Stellung besitzt.

Im ersten Theile dieser Abhandlung (diese Annalen CLVI, 291) ist die Methode beschrieben, nach welcher man aus der Sulfanilsäure Brombenzolsulfosäure gewinnen kann. Die so gewonnene Brombenzolsulfosäure, welche mit Cyankalium Terephtalsäure geliefert hatte, mufste beim Schmelzen mit Kalihydrat eine Modification des Bihydroxylbenzols liefern, aus dessen Natur ein Schlufs auf die Constitution der Sulfanilsäure selbst gezogen werden konnte, der den aus der Natur der Bicarbonsäure gezogenen bestätigen oder widerlegen mufste. Zu diesem Zwecke wurde das Kalisalz der genannten Brombenzolsulfosäure mit dem doppelten Gewicht Aetzkali in der Silberschale geschmolzen; die in Wasser gelöste Schmelze wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, durch Kochen von schwefliger Säure befreit und endlich mit Aether geschüttelt, welcher nach dem Abdestilliren einen braunen Syrup hinterliefs. Dieser wurde in Wasser gelöst, filtrirt, eingedampft und der Rückstand über Aetzkalk stehen gelassen, wobei er alsbald krystallisirte. Einmalige Destillation genügte, um denselben als *Resorcin* erkennen zu lassen. Dasselbe erstarrte bei der Destillation in der Vorlage und grofsentheils schon im Halse des Destillationsgefäfses zu prachtvollen grofsen Blättern, die nach dem Abpressen sogleich rein waren, sich völlig klar in Wasser lösten, und alle charakteristischen Reactionen des Resorcins (mit Eisenchlorid, salpetersaurem Silber u. s. w.) gaben. Der Schmelzpunkt lag bei 105° C. (104° nach Oppenheim und Vogt). Es enthielt keine Spur von Brenzcatechin oder Hydrochinon beigemengt, was ebenfalls durch die bekannten Reactionen (mit Bleizucker, Oxydationsmitteln u. s. w.) auf das Bestimmteste nachgewiesen wurde.

Bei der Verbrennung gaben :

0,2152 Grm. Substanz 0,5215 CO_2 und 0,1078 H_2O.

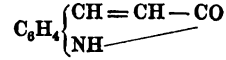
	Berechnet		Gefunden
C_6	72	65,46	66,07
H_6	6	5,46	5,53
O_2	32	29,08	—
	110	100,00.	

Hiernach steht es fest, dafs die aus der Sulfanilsäure entstehende Brombenzolsulfosäure beim Schmelzen mit Kali *ausschliefslich Resorcin* liefert, während sie beim Destilliren mit Cyankalium und Zersetzen des Productes mit Kali *Terephtalsäure* giebt. Da nun sowohl das Resorcin als die Terephtalsäure die Stellung 1,4 besitzen, so kann nach diesen übereinstimmenden Resultaten an der Constitution der Sulfanilsäure nicht mehr gezweifelt werden : *dieselbe enthält die Sulfo- und Amidogruppe an den Plätzen 1 und 4* und die von dem Einen von uns *für die Chlor-, Brom-, Jod- und Nitrosubstitutionsproducte aromatischer Amine nachgewiesene Regelmäfsigkeit findet demnach nur auf diese, nicht aber auf die Sulfoderivate Anwendung.*

Die aus der Sulfanilsäure erhaltene Brombenzolsulfosäure ist hiernach natürlich ebenfalls 1,4, also identisch mit der Couper'schen, durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Brombenzol entstehenden Säure; dafs sie nicht krystallisirt erhalten werden konnte, rührt jedenfalls von geringen Verunreinigungen her, da dieselbe bräunlich gefärbt war und einen schwachen phenolartigen Geruch hartnäckig zurückhielt.

Theoretisch nicht ohne Interesse scheint uns die Constitution des Diazoderivates $C_6H_4\begin{cases}N=N\\SO_3\end{cases}$ zu sein, in welchem, trotz der 1,4-Stellung, die Seitenketten untereinander in Verbindung stehen. Diese Verbindung zeigt, dafs bei Seiten-

ketten, die eine gröfsere Anzahl von Atomen enthalten, zur Bildung anhydrid- oder chinonartig geschlossener Derivate die benachbarte Stellung nicht erforderlich ist. Die Verbindung schliefst sich hierin den Carbostyryl :



an, welches bekanntlich ebenfalls der 1,4-Reihe angehört.

Phenolsulfosäure aus Sulfanilsäure. — Bekanntlich erhielt Schmitt*) durch Zersetzung der mehrfach genannten Diazobenzolsulfosäure mit siedendem Wasser eine Modification der Phenolsulfosäure, deren Constitution bisher unbekannt war.

Nach dem Obigen mufste es in hohem Grade wahrscheinlich sein, dafs dieselbe der 1,4-Reihe angehöre und also mit Kekulé's Phenolparasulfosäure identisch sei. Um auch hierüber keinen Zweifel zu lassen, haben wir nach Schmitt's Vorschrift Phenolsulfosäure dargestellt und dieselbe untersucht.

Diazobenzolsulfosäure wird beim Kochen mit Wasser leicht unter reichlicher Stickstoffentwickelung gelöst; die Lösung färbt sich dabei tief dunkelbraun. Die hierbei auftretende braune Färbung haftet der gebildeten Phenolsulfosäure mit unglaublicher Hartnäckigkeit an, so dafs es, bei gröfseren Mengen, kaum möglich ist, die Säure zu entfärben. Die Färbung war weder durch Thierkohle, noch durch Behandlung der Säure resp. ihrer Salze mit Aether oder Alkohol zu entfernen; eben so wenig fruchtete die Behandlung des mit überschüssigem Baryt versetzten Baryumsalzes mit Kohlensäure oder Zersetzung des in Wasser gelösten Bleisalzes durch Schwefelwasserstoff. An eine Reinigung durch Umkrystallisiren der Salze war nicht zu denken, da der schmierige, in Wasser leicht lösliche Farbstoff die

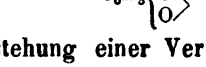
*) Diese Annalen CXX, 148.

sonst gut krystallisirenden phenolsulfosauren Salze derart ihrer Krystallisationskraft beraubt hatte, dafs dieselben nur durch völliges Abdampfen ihrer wässerigen Lösungen als braune, schwach krystallinische Rückstände erhalten werden konnten. Das einzige Mittel, welches vielleicht bei oftmaliger Wiederholung zum Ziele führen kann, beruht auf der Anwendung eines basischen, in Wasser unlöslichen Bleisalzes, welches man durch Fällen des Kaliumsalzes mit Bleiessig als braunen, sehr voluminösen Niederschlag erhält. Wird dieser gut ausgewaschen und alsdann unter Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt, so erhält man eine etwas schwächer gefärbte Säure, welche vielleicht durch oftmaliges Wiederholen dieser Operation allmälig entfärbt werden kann.

Unter diesen Umständen mufste von einer directen Vergleichung der Säure oder ihrer Salze mit denen der Phenolparasulfosäure Kekulé's abgesehen werden; doch konnte die Identität leicht durch das Verhalten derselben gegen schmelzendes Kali constatirt werden, wobei die Kekulé'sche Parasäure bekanntlich in Resorcin übergeht. Wie nicht anders zu erwarten, zeigte die aus Sulfanilsäure gewonnene Phenolsulfosäure genau dasselbe Verhalten, und zwar liefert auch sie *nur Resorcin*, welches sich absolut frei von Hydrochinon und Brenzcatechin erwies. Das so gewonnene Resorcin, welches wir bei der völligen Uebereinstimmung seiner Reactionen nicht nöthig fanden, bis zu einem für die Analyse geeigneten Zustande zu reinigen, löste sich mit Leichtigkeit in Wasser, Alkohol und Aether, die wässerige Lösung besafs den unangenehm süfsen Geschmack des Resorcins und gab mit Eisenchlorid die bekannte schwärzlichviolette Färbung. Salpetersaures Silber liefs die wässerige Lösung in der Kälte unverändert, beim Kochen aber oder auf Zusatz von Ammoniak wurde es sogleich zu Metall reducirt. Bleizucker, welcher Brenzcatechinlösungen sogleich

fällt, gab keine Fällung und beim Kochen mit chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure entstand kein Chinon (Hydrochinon). Es ist somit direct nachgewiesen, dafs die aus der Sulfanilsäure entstehende Phenolsulfosäure beim Schmelzen mit Kali nur Resorcin erzeugt und also mit Kekulé's Phenolparasulfosäure (1, 4) identisch ist.

Verhalten der Sulfanilsäure gegen Oxydationsmittel. — Erwärmt man Sulfanilsäure mit chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure, so tritt, wie erwähnt, intensiver Chinongeruch auf. Die Flüssigkeit färbt sich dunkelviolett und ein grofser Theil der Substanz wird unter reichlicher Gasentwickelung verbrannt. Dabei geht mit den Wasserdämpfen eine gelbe Substanz über, die im Geruch und sonstigen Eigenschaften dem Chinon auf das Täuschendste gleicht, deren Schmelzpunkt jedoch nicht bei 115°, sondern bei 66° (auch nach dem Sublimiren) gefunden wurde. Wir hielten es daher Anfangs für wahrscheinlich, dafs die Substanz ein Toluchinon



sei, das seine Entstehung einer Verunreinigung des angewandten Anilins mit Toluidin und folglich der Sulfanilsäure mit Toluidinsulfosäure verdanke. Um diese Vermuthung zu prüfen, haben wir Toluidinsulfosäure (und das Gemisch beider Isomeren), welche durch Behandlung von krystallisirtem Toluidin mit rauchender Schwefelsäure nach der von Sell gegebenen Vorschrift erhalten wurde, der Oxydation unter denselben Verhältnissen unterworfen. Hierbei wurde indessen ein Chinon *nicht* oder höchstens in zweifelhaften Spuren erhalten, so dafs die Substanz jedenfalls nicht Toluchinon sein konnte. Um weitere Anhaltspunkte über dieselbe zu erhalten, stellten wir aus ihr durch Behandlung mit schwefliger Säure die entsprechende Hydroverbindung dar, welche aus Wasser in geruchlosen weifsen krystallinischen Krusten erhalten

wurde. Diese entwickelte beim Erwärmen mit Oxydationsmitteln (chroms. Kali und Schwefelsäure, Eisenchlorid, Silbernitrat) sehr intensiven Chinongeruch und mit den Wasserdämpfen ging nun das gewöhnliche bekannte Chinon über, dessen Schmelzpunkt, wohl wegen geringer Verunreinigung, bei 111° anstatt 115° gefunden wurde.

Eine bestimmte Erklärung für diese eigenthümlichen Beobachtungen vermögen wir nicht zu geben; doch besitzen dieselben ein Analogon in den Beobachtungen A. W. Hofmann's über die Oxydation der isomeren Phenylendiamine,

$$C_6H_4\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases}.$$

Während das eine derselben, das β-Phenylendiamin, der 1, 2 Reihe angehört und bei der Oxydation eine reichliche Menge von Chinon entwickelt, besitzt das andere, das aus Binitrobenzol entstehende α-Phenylendiamin, wie die Sulfanilsäure die Stellung 1, 4. Dennoch aber konnte Hofmann auch bei der Oxydation dieser Verbindung Chinon, freilich nur spurenweise, nachweisen. — Endlich wäre es denkbar, dafs in der Sufanilsäure eine isomere Verbindung in geringer Menge vorhanden ist, welche, auf andere Weise nicht nachweisbar, sich durch die Chinonbildung bei der Oxydation verrathen könnte; doch spricht hiergegen die Thatsache, dafs wir aus den verschiedensten Proben der Sulfanilsäure, sowohl mit den letzten Mutterlaugen, wie aus der sehr oft umkrystallisirten Säure, bei der Oxydation stets denselben intensiven Chinongeruch beobachteten.

V. Benzolsulfosäure aus Sulfanilsäure.

Beim längeren Arbeiten mit Sulfanilsäure mufsten wir wiederholt an einer in der Literatur dieser Säure vorliegenden, höchst auffälligen Mittheilung Anstofs nehmen. Bei Gelegenheit seiner schönen und umfassenden Untersuchung,

welcher wir den gröfsten Theil unserer Kenntnisse über die Sulfanilsäure verdanken, hat Schmitt*) auch die Ueberführung dieser Säure in Benzolsulfosäure bewerkstelligt, indem er die Amidogruppe derselben in die Diazogruppe verwandelte und diese nach der Methode von Griefs (durch Erhitzen mit absolutem Alkohol) durch Wasserstoff ersetzte. Er gewann so Benzolsulfosäure, nach der Gleichung :

$$C_6H_4\begin{cases}N=N\\SO_3\end{cases} + C_2H_6O = N_2 + C_2H_4O + C_6H_5SO_3H.$$

Die so gewonnene Benzolsulfosäure wurde von Schmitt auf Grund gewisser Verschiedenheiten mit der gewöhnlichen Benzolsulfosäure für isomer, aber nicht identisch gehalten.

Die Untersuchung Schmitt's ist zu einer Zeit ausgeführt worden, wo die Existenz einer isomeren Benzolsulfosäure nichts Auffälliges hatte. Die der Benzoësäure isomere Salylsäure war noch in der Wissenschaft anerkannt, und es kann daher nicht sehr Wunder nehmen, dafs Schmitt die Säure nicht eingehend untersuchte, sondern die isomere Benzolsulfosäure gefunden zu haben meinte, welche sich zu der gewöhnlichen Benzolsulfosäure verhalte, wie die Salylsäure zur Benzoësäure. Um diese Angaben zu prüfen, hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit Herrn M. Ascher die Schmitt'sche Benzolsulfosäure einer genauen vergleichenden Untersuchung mit der gewöhnlichen, aus Benzol dargestellten Säure unterworfen. Wie zu erwarten, haben diese Versuche die völlige Identität beider Säuren festgestellt.

Diazobenzolsulfosäure wird bekanntlich durch absoluten Alkohol bei der Siedetemperatur des letzteren nicht angegriffen. Erhöht man indessen durch Vergröfserung des Druckes im Apparate (durch Vorlegen von Quecksilber) den Siedepunkt des Alkohols, so wird, wie Schmitt fand, die Diazoverbindung leicht und vollständig in Benzolsulfosäure

*) Diese Annalen CXX, 152.

umgewandelt. Um gröfsere Mengen der Diazoverbindung (20 bis 30 Grm.) in Arbeit nehmen zu können, verwandten wir einen sehr dickwandigen Bunsen'schen Filtrirkolben, der mit einem aufsteigenden Kühler verbunden war und in welchem die Diazoverbindung mit absolutem Alkohol im Wasserbade erhitzt wurde. Das Ende des Kühlers war mit einem senkrecht absteigenden Glasrohr verbunden, welches 350 MM. tief in Quecksilber tauchte.

Die Ausbeute an Benzolsulfosäure ist eine sehr befriedigende, doch haftet der Säure (wie bei der Darstellung der Phenolsulfosäure aus Sulfanilsäure) eine braune Färbung an, welche nur schwierig zu entfernen ist und welche jedenfalls die Krystallisationsfähigkeit der Säure und ihrer Salze beeinträchtigte und Schmitt veranlafste, die Säuren für verschieden zu halten.

Da die Säure sowie ihre Salze wegen ihrer grofsen Löslichkeit zu vergleichenden Versuchen nicht geeignet erschien, so bedienten wir uns hierzu der folgenden Derivate, welche daneben aus gewöhnlicher Benzolsulfosäure dargestellt und direct verglichen wurden :

Kaliumsalz, $C_6H_5SO_3K$. Die wie oben angegeben dargestellte Säure wurde in Wasser gelöst, mit kohlensaurem Kalium neutralisirt, eingedampft und der Rückstand wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Das so gewonnene Salz glich in jeder Beziehung dem gewöhnlichen. Beim Erkalten der heifs gesättigten alkoholischen Lösung schied es sich in voluminösen Flocken ab, die bei längerem Verweilen in der Mutterlauge krystallinisch wurden. Genau dasselbe Verhalten zeigt das Kaliumsalz der gewöhnlichen Säure.

Bei langsamem Krystallisiren aus kalter alkoholischer Lösung bildet es feine, dicht verwachsene Nadeln, die dem unter gleichen Bedingungen krystallisirten (gewöhnlichen) benzolsulfosauren Kalium genau glichen.

Das *Chlorid*, $C_6H_5SO_2Cl$, wurde aus dem Kaliumsalz durch Zusammenreiben mit Phosphorsuperchlorid erhalten. Es bildet ein schweres Oel von dem stechenden eigenthümlichen Geruche des gewöhnlichen Benzolsulfochlorids. Wie dieses wird es von kaltem Wasser nicht und selbst von heifsem kaum merklich angegriffen. Mit kohlensaurem Ammoniak zusammengerieben liefert es mit Leichtigkeit

das *Amid*, $C_6H_5SO_2NH_2$. Diese Verbindung, welche wir mit gewöhnlichem Benzolsulfamid genau verglichen, ist besonders geeignet, die völlige Identität der beiden Säuren hervortreten zu lassen. Dasselbe bildete Anfangs einen braunen Niederschlag, der durch einmaliges Umkrystallisiren aus heifsem Wasser unter Zusatz von Thierkohle leicht völlig rein und weifs erhalten wurde. Aus heifsem Wasser sowohl wie aus Alkohol krystallisirte es genau in den Formen des normalen Benzolsulfamids, aus Wasser in Nadeln, aus heifsem Alkohol in Blättchen. Sein Schmelzpunkt lag bei 147 bis 148° C. Nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol wurde er unverändert genau bei derselben Temperatur gefunden; gewöhnliches Benzolsulfamid, aus Alkohol krystallisirt, zeigte, an demselben Thermometer gleichzeitig erhitzt, genau denselben Schmelzpunkt 147 bis 148° C.

Das *Anilid*, $C_6H_5SO_2N\begin{matrix}H\\C_6H_5\end{matrix}$, entsteht leicht durch Einwirkung von Anilin auf das Chlorid; es löste sich in Alkohol und in Aether, nicht in Wasser. Durch Krystallisation aus Alkohol erhielten wir es in breiten wohl ausgebildeten prismatischen Krystallen. Diese Eigenschaften stimmen vollkommen mit den Angaben der Lehrbücher über das gewöhnliche Benzolsulfanilid, nach welchen diese Verbindung „grofse, wohl ausgebildete Prismen bildet, die sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und in Aether lösen *)."

*) Kekulé, org. Chemie III, 201.

Um endlich jeden Zweifel an der Identität der Säure mit der bekannten Benzolsulfosäure zu verscheuchen, haben wir die *Löslichkeit* der aus beiden Säuren dargestellten Benzolsulfamide in Wasser bestimmt.

17,587 Grm. einer bei 16° C. gesättigten wässerigen Lösung von gewöhnlichem Benzolsulfamid hinterliefsen beim Eindampfen 0,0758 reines Amid.

22,435 Grm. einer bei 16° C. gesättigten wässerigen Lösung von aus Schmitt'scher Säure gewonnenem Benzolsulfamid hinterliefsen heim Eindampfen 0,0956 reines Amid.

Hiernach lösen 1000 Theile Wasser bei 16° C. :

Gewöhnliches Benzolsulfamid :	Aus der Schmitt'schen Säure gewonnenes Benzolsulfamid :
4,3	4,3.

Alle angeführten Thatsachen beweisen somit die Identität auf das Unzweideutigste; die abweichenden Eigenschaften, welche Schmitt veranlafsten, die Säuren für verschieden zu halten, die geringere Beständigkeit, Mangel an Krystallisirbarkeit u. s. w., welche er bei seiner Säure beobachtete, beruhen ohne Zweifel darauf, dafs Schmitt die Säure nicht in ganz reinem Zustande in Händen hatte. Offenbar hatte die hartnäckig anhaftende braune Färbung, welche man so häufig bei Zersetzung von Diazoverbindungen beobachtet, die Krystallisationsfähigkeit der Säure und ihrer Salze beeinträchtigt.

VI. Brombenzoësäure und Isophtalsäure.

Nachdem im ersten Theile dieser Untersuchungen *) durch Ueberführung der Sulfobenzoësäure in Isophtalsäure für die der Oxybenzoësäure entsprechenden Substitutionsproducte der Benzoësäure (sogenannte Ortho-Reihe) die 1, 3 Stellung nachgewiesen war und sich somit für die Salicyl-

*) Diese Annalen CLVI, 275.

reihe die benachbarte Stellung der Seitenketten ergeben hatte, schien es wichtig, diese Ansichten nicht nur auf einen Versuch basirt hinzustellen, da die in der aromatischen Reihe mehrfach beobachteten Umlagerungen der Seitenketten bei der Beurtheilung der Stellungen die äufserste Vorsicht nothwendig machen. Zu diesem Zwecke wurden zahlreiche Versuche unternommen, welche bezweckten, entweder durch Ueberführung eines Gliedes der *Salicylreihe* in *Phtalsäure*, oder noch eines andern Gliedes der *Oxybenzoëreihe* in Isophtalsäure jene Auffassungen zu bestätigen; doch blieben dieselben meist ohne Resultat. Aus der grofsen Anzahl der zu diesem Zwecke unternommenen Versuche wollen wir hier nur erwähnen, dafs es nicht gelang, nach der interessanten, von A. W. Hofmann zur Umwandlung der aromatischen Monamine in kohlenstoffreichere Säuren angewandten Methode die NH_2-Gruppe in der Amidobenzoësäure und ihrem Aether durch COOH zu ersetzen; dafs die Chlorsalylsäure weder durch Behandlung ihres Methyläthers mit Kohlensäure und Natrium, noch durch Zusammenschmelzen ihres Kaliumsalzes mit Cyankalium (in letzterem Falle trat völlige Verkohlung ein) oder mit ameisensaurem Natron in eine Dicarbonsäure übergeführt werden konnte.

Ein anderer Weg schien sich in der Anwendung des von Wroblevsky *) entdeckten Bromtoluols, welches bei der Oxydation die gewöhnliche Monobrombenzoësäure liefert, darzubieten. Zeigte dieses Bromtoluol, wie man a priori nicht anders erwarten konnte, dasselbe Verhalten, welches Fittig am gewöhnlichen (1, 4) Bromtoluol nachgewiesen hat, so mufste dasselbe bei Einwirkung von Natrium und Jodmethyl in Isoxylol übergeführt werden, aus welchem durch Oxydation leicht Isophtalsäure hätte erhalten werden können.

*) Zeitschrift für Chemie 1869, 322.

Von diesem Gedankengange geleitet, stellten wir nach der vom Entdecker angegebenen Methode das Wroblevsky'sche Bromtoluol dar. Reines krystallisirtes Toluidin — dasselbe war aus schön krystallisirtem Nitrotoluol dargestellt, welches wir der Güte des Herrn Dr. Martius verdanken — wurde in die Acetylverbindung übergeführt, diese durch Schütteln mit Bromwasser bromirt und das aus dem gebromten Acettoluïdin durch Kochen mit alkoholischer Kalilösung abgeschiedene (flüssige) Bromtoluidin in die Diazoverbindung übergeführt. Das so erhaltene schwefelsaure Diazobromtoluol, welches sehr gut krystallisirt und ziemlich beständig ist, wurde durch Kochen mit absolutem Alkohol in Bromtoluol umgewandelt. Dasselbe wurde mit Wasserdämpfen destillirt, darauf gut getrocknet und nach der Fittig'schen Methode in trockenem Aether mit Jodmethyl und Natrium behandelt. Hierbei trat indessen die gewünschte Reaction nicht ein, sondern während das Jodmethyl allmälig zersetzt wurde, blieb das Bromtoluol völlig unangegriffen. Das 1,3 Bromtoluol verhält sich also in dieser Beziehung wie Monobrommesitylen, welches nach Fittig's Versuchen ebenfalls eines Austausches des Broms gegen Alkoholradicale nach der gewöhnlichen Methode nicht fähig ist.

Endlich wurden Versuche angestellt, um das Bromatom in der Monobrombenzoësäure durch Methyl (und Carboxyl) zu ersetzen. Der nächstliegende Gedanke, die von Fittig zur Synthese der Homologen des Benzols angewandte Methode zur Darstellung der homologen Benzoësäuren anzuwenden, bot bei Anwendung von freier Brombenzoësäure keine Aussicht auf Erfolg; doch hofften wir, bei Anwendung von Brombenzoësäureäther eine Methylirung bewerkstelligen zu können. Aetherarten der Brombenzoësäure waren bisher nicht bekannt. Wir erhielten den Methyläther derselben leicht durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz als kry-

stallinisch erstarrendes Oel, welches, aus Alkohol krystallisirt, prächtige, harte, durchsichtige Tafeln bildet, die bei 31 bis 32° schmelzen.

Bei der Verbrennung gaben :

0,1957 Grm. Substanz 0,3210 CO_2 und 0,0613 H_2O.

	Berechnet		Gefunden
C_8	96	44,65	44,71
H_7	7	3,25	3,47
Br	80	37,21	—
O_2	32	14,89	—
	215	100,00.	

Allein auch diese Verbindung blieb bei der Behandlung mit Jodmethyl und Natrium unverändert *), desgleichen beim Erhitzen mit Jodmethyl und Silberstaub, wobei nur das Jodmethyl zersetzt wurde.

Durch diese und noch andere negative Resultate gelangten wir zu der Erkenntnifs, dafs das *ameisensaure Natron* gegenwärtig das einzige Mittel ist, um von einem Substitutionsproducte der Benzoësäure zu der entsprechenden Dicarbonsäure zu gelangen. Trotz des negativen Resultates, das die Einwirkung dieses Reagenses auf Chlorsalylsäure ergeben hatte, untersuchten wir das Verhalten desselben gegen Brombenzoësäure, und so endlich gelang es uns, das Brom derselben durch den Ameisensäurerest zu ersetzen **). Die

*) Die Indifferenz des Aethers gegen Natrium rührt jedenfalls davon her, dafs in Folge einer beginnenden Einwirkung des Natriums auf die $COOCH_3$-Gruppe das Metall sich sofort mit einer dünnen Schicht bedeckt, welche dasselbe unwirksam macht. Ein directer Versuch mit Benzoëäther bestätigt diese Ansicht. Bringt man Benzoëäther in trockenem Benzol mit Natrium zusammen, so umkleidet sich das Metall alsbald mit einer Schicht, welche seine weitere Wirkung aufhebt.

**) Vgl. E. Ador und V. Meyer : Ueberführung der Brombenzoësäure in Isophtalsäure, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1871, 259.

hierbei sich bildende Dicarbonsäure erwies sich als *Isophtalsäure*; hierdurch ist die Richtigkeit der von dem Einen von uns *) vorgeschlagenen Bezeichnung „1,3-Reihe“ für die sonst als Orthoreihe bezeichnete Gruppe der Benzoësäurederivate von Neuem bewiesen.

Reine Monobrombenzoësäure wurde in das Kaliumsalz übergeführt und diefs mit dem gleichen Gewichte trockenen ameisensauren Natrons anhaltend geschmolzen. Zur Vollendung der Reaction ist starkes Erhitzen nothwendig, weshalb man zweckmäfsig nicht zu grofse Mengen zu einer Operation verwendet. Die dunkelbraune Schmelze wurde in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und mit Aether geschüttelt. Die beim Abdestilliren des Aethers zurückbleibende Säure wurde durch Lösen in Ammoniak, Kochen der Lösung mit Thierkohle und abermaliges Ausfällen mit Salzsäure gereinigt; die niederfallende Säure ward abfiltrirt, ausgewaschen, zur Entfernung von regenerirter Benzoësäure in einer offenen Schale anhaltend mit Wasser gekocht, und endlich in das Baryumsalz übergeführt. Die aus diesem Salze abgeschiedene Säure ist reine *Isophtalsäure*. Sie schmilzt erst oberhalb 300°, läfst sich ohne wesentliche Zersetzung sublimiren, löst sich leicht in Alkohol, in Aether, fast nicht in kaltem, schwierig selbst in heifsem Wasser, aus dem sie sich beim Erkalten in weifsen Flocken abscheidet. Unter dem Mikroscope erscheint sie in Form feiner weifser Nadeln.

0,2012 Grm. Substanz gaben 0,4266 CO_2 und 0,0688 H_2O.

	Berechnet		Gefunden
C_8	96	57,83	57,80
H_6	6	3,62	3,77
O_4	64	38,56	—
	166	100,00.	

*) Diese Annalen CLVI, 297.

Baryumsalz. — Leicht löslich in Wasser, krystallisirt aus sehr concentrirter Lösung in feinen Nadeln, die 3 Molecule Krystallwasser enthalten.

0,2934 Grm. des krystallisirten Salzes verloren bei 160° 0,0447 H_2O.

	Berechnet		Gefunden
$BaC_8H_4O_4$	301	84,79	—
$3\,H_2O$	54	15,21	15,24
	355	100,00.	

0,2487 Grm. des bei 160° getrockneten Salzes gaben 0,1908 $BaSO_4$.

	Berechnet		Gefunden
$C_8H_4O_4$	164	54,48	—
Ba	137	45,52	45,11
	301	100,00.	

Das *Silbersalz* ist ein in Wasser unlöslicher Niederschlag.

Die Identität der Säure mit der Isophtalsäure ist somit erwiesen.

Terephtalsäure oder *Phtalsäure* entsteht bei der Reaction nicht.

Das Gelingen dieses Versuches erscheint einigermafsen auffällig, wenn man sich erinnert, dafs das Kaliumsalz der Chlorsalylsäure beim Schmelzen mit ameisensaurem Natron keine Dicarbonsäure, sondern nur Benzoësäure lieferte *). Auch die der Chlorsalylsäure isomere 1,3-Chlorbenzoësäure (aus Benzoësäure mit Antimonsuperchlorid erhalten) lieferte bei gleicher Behandlung grofse Mengen von Benzoësäure, aus welcher sich jedoch eine geringe Menge einer sehr hoch schmelzenden Säure isoliren liefs, die höchst wahrscheinlich Isophtalsäure war. Es scheint demnach wesentlich von der Natur des im Benzolkern befindlichen Halogens abzuhängen,

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1870, 363.

ob das ameisensaure Natron nur als Wasserstoffquelle resubstituirend, oder Kohlenstoff zuführend wirkt. Auch bei der oben beschriebenen Synthese der Isophtalsäure aus Brombenzoësäure werden beträchtliche Mengen von Benzoësäure regenerirt; ein Beweis, dafs auch hier ein Theil des ameisensauren Natrons sich unter Abgabe von Wasserstoff spaltet, welcher letztere die Brombenzoësäure in Benzoësäure umwandelt.

Isophtalsäuren verschiedenen Ursprunges.

Wie schon wiederholt hervorgehoben, gleicht die aus Sulfo- oder Brombenzoësäure dargestellte Isophtalsäure in allen Stücken der Isophtalsäure aus Isoxylol, mit Ausnahme der der letzteren zukommenden Eigenschaft, aus Wasser in *langen Nadeln* zu krystallisiren. Die aus Benzoësäure gewonnene Säure konnte immer nur in Flocken erhalten werden, die erst unter dem Mikroscope nadelförmig erschienen, und die durch noch so oft wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Wasser ihre Gestalt nicht änderten. Um nun jeden Zweifel an der Identität zu verscheuchen, wurde eine Quantität der Isophtalsäure — dargestellt aus Sulfobenzoësäure und ameisensaurem Natron — in den Methyläther übergeführt.

Der Isophtalsäure-Methyläther ist von Baeyer kürzlich mit Hülfe der aus Mellithsäure gewonnenen Isophtalsäure dargestellt, und wurde uns freundlichst zum Vergleiche zur Disposition gestellt.

Der Methyläther, den wir durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz gewannen, erwies sich, nachdem er durch Abpressen und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt war, mit dem von Baeyer dargestellten absolut identisch; er bildete weifse, feine, lange Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 64 bis 65° C. lag; Baeyer's Isophtalsäuremethyl-

äther zeigte, an demselben Thermometer, den Schmelzpunkt 63 bis 65° C., und war, abgesehen von einer geringen gelblichen Färbung, welche dem letzteren anhaftete, von dem unsrigen in keiner Hinsicht zu unterscheiden.

Auch die aus Brombenzoësäure gewonnene Isophtalsäure wurde in den Methyläther übergeführt, welcher sich mit den genannten im Schmelzpunkt und sonstigen Eigenschaften völlig identisch erwies.

VII. Schlufsbemerkung.

Die im vorliegenden und dem ersten Theile *) dieser Untersuchungen über die Constitution der zweifach-substituirten Benzole mitgetheilten Thatsachen nöthigen zur Annahme anderer Stellungen für zwei grofse Reihen von Benzolderivaten, und veranlafsten daher schon beim ersten Theile den Einen von uns, die bis dahin für diese Gruppen gebräuchlichen Bezeichnungsweisen, da sie in den verschiedenen Reihen der Benzolderivate verschiedene Stellungen ausdrückten, aufzugeben. Als Erläuterung für die (an Stelle der früheren) vorgeschlagene Bezeichnungsweise wurde eine Tabelle beigefügt, in welcher eine kleine Anzahl von Benzolderivaten im Sinne der neuen Bezeichnung zusammengestellt ist. Wiederholt wurde der Verfasser seitdem von befreundeter Seite auf die Unzulänglichkeit dieser Tabelle aufmerksam gemacht; bei den in der Benennung der Biderivate des Benzols gegenwärtig noch obwaltenden Verschiedenheiten sei eine *vollständige* Zusammenstellung derselben wünschenswerth, welche gestatte, sich in jedem Augenblicke über die Constitution irgend eines dieser Körper Aufklärung zu verschaffen. Um

*) Diese Annalen CLVI, 265.

diesem Bedürfnisse abzuhelfen, sind nachstehend die bis jetzt dargestellten zweifach-substituirten Benzole nach den drei Reihen, denen sie angehören, zusammengestellt.

Das System, nach welchem dieselben geordnet sind, wird beim Anblicke der Tabelle klar werden, so dafs wenige Worte über dasselbe genügen. Alle erscheinen als Substitutionsproducte 1) der *Benzoësäure*, 2) des *Toluols*, 3) des *Phenols*, 4) des *Anilins*, 5) der *Benzolsulfosäure*, 6) des *Chlor-*, 7) des *Brom-*, 8) des *Jod-* und 9) des *Nitrobenzols*, welchen die substituirenden Gruppen in der folgenden Ordnung zutreten : COOH, OH, Cl, Br, J, Fl, NO_2, NH_2, SO_3H, CH_3, selbstverständlich in der Art, dafs jede Verbindung nur einmal angeführt wird. (So sind z. B. die Toluylsäuren, wie es nach der angeführten Reihenfolge der Fall sein mufs, als methylirte Benzoësäuren aufgeführt, und können daher natürlich nicht mehr bei den Toluolderivaten als Carboxyltoluole genannt werden u. s. w.)

Die weniger allgemein bekannten Verbindungen sind durch Hinzufügung einer hervorragenden Eigenschaft oder Bildungsweise charakterisirt.

Weitere Abkömmlinge der einzelnen Glieder sind nicht mit angeführt; so sind z. B. die Azo-, Hydrazo-, Diazo-, Thihydro (SH)- u. s. w. Verbindungen nicht genannt, da diese natürlich in derselben Reihe stehen, wie die zugehörigen Nitro-, Amido- und Sulfoverbindungen, aus welchen sie dargestellt werden; desgleichen alle Abkömmlinge der zweifach-substituirten Benzole, bei welchen noch Substitution in der Seitenkette stattgefunden hat, wie : $C_6H_4\begin{cases}CH_2OH\\OH\end{cases}$, $C_6H_4\begin{cases}CH_2OH\\CH_3\end{cases}$ $C_6H_4\begin{cases}CH_2OH\\CH_2OH\end{cases}$, $C_6H_4\begin{cases}CH_2OH\\COOH\end{cases}$ u. s. w., deren Zusammenhang mit anderen in der Tabelle aufgeführten Verbindungen ohne Weiteres klar ist. Endlich sind auch die Verbindungen, deren

Seitenketten mehr als ein Kohlenstoffatom enthalten (Derivate des Aethyl-, Propyl-, Vinyl- u. s. w. Benzols) in der Zusammenstellung nicht berücksichtigt worden.

1,2	1,3	1,4
Phtalsäure.	Isophtalsäure.	Terephtalsäure.
Salicylsäure.	Oxybenzoësäure.	Paraoxybenzoësäure.
Chlorsalylsäure.	Chlorbenzoësäure (direct aus Benzoësäure).	Chlordracylsäure (aus Chlortoluol).
?	Brombenzoësäure (direct aus Benzoësäure).	Bromdracylsäure (aus Bromtoluol).
	1,3 Jodbenzoësäure (aus Diazoamidobenzoësäure).	Joddracylsäure (aus Toluidin).
	Fluorbenzoësäure (aus Diazoamidobenzoësäure).	
	Nitrobenzoësäure (direct aus Benzoësäure).	Nitrodracylsäure (aus Nitrotoluol).
Anthranilsäure.	Amidobenzoësäure.	Amidodracylsäure.
	Sulfobenzoësäure.	
1,2 Toluylsäure (Fittig und Bieber; Schmelzpunkt 102°; verbrennt bei der Oxydation).	Isotoluylsäure? (Ahrens, Schmelzpunkt 90 bis 93°; Wurtz, Schmelzpunkt 90°; Tawildarow, Schmelzpunkt 85°).	1,4 Toluylsäure (Schmelzpunkt 175°; liefert Terephtalsäure).
1,2 Cresol (aus 1,2 Toluolsulfosäure; flüssig; liefert Salicylsäure).	1,3 Cresol (aus Thymol; flüssig; liefert Oxybenzoësäure).	1,4 Cresol (aus Steinkohlentheer, Toluidin u. s. w.; fest; liefert Paraoxybenzoësäure).
1,2 Chlortoluol (Beilstein und Kuhlberg; aus 1,2 Toluidin; verbrennt bei der Oxydation).	1,3 Chlortoluol (Wroblewsky; liefert Chlorbenzoësäure).	1,4 Chlortoluol (direct aus Toluol; liefert Chlordracylsäure).
	1,3 Bromtoluol (Wroblewsky; flüssig; liefert Brombenzoësäure).	1,4 Bromtoluol (direct aus Toluol; fest; liefert Bromdracylsäure).
Jodtoluol (aus Pseudotoluidin, vielleicht ein Gemenge von 1,2 und 1,3 Jodtoluol? liefert 1,3 Jodbenzoësäure).		1,4 Jodtoluol (aus Toluidin, liefert Joddracylsäure).
1,2 Nitrotoluol (direct aus Toluol, neben der 1,4-Verbindung; flüssig; verbrennt bei der Oxydation).	1,3 Nitrotoluol (Beilstein und Kuhlberg; flüssig; liefert Nitrobenzoësäure).	1,4 Nitrotoluol (fest; liefert Nitrodracylsäure).

1,2	1,3	1,4
1,2 Toluidin (flüssig; Hauptbestandtheil des „Pseudotoluidins"; aus dem vorigen Nitrotoluol).	1,3 Toluidin (Beilstein und Kuhlberg; flüssig; aus dem vorigen Nitrotoluol).	1,4 Toluidin (fest; aus dem vorigen Nitrotoluol; das gewöhnliche Toluidin von Hofmann und Muspratt).
1,2 Toluolsulfosäure (direct aus Toluol neben der 1,4-Verbindung; liefert Salicylsäure).		1,4 Toluolsulfosäure (direct aus Toluol; liefert Paraoxybenzoësäure).
1,2 Xylol (Fittig und Bieber; liefert 1,2 Toluylsäure und verbrennt bei weiterer Oxydation).	Isoxylol (liefert Isophtalsäure).	Terexylol (liefert 1,4 Toluylsäure und Terephtalsäure).
Hydrochinon	Brenzcatechin.	Resorcin
1,2 Chlorphenol (direct aus Phenol).	1,3 Chlorphenol (aus der Diazoverbindung des flüchtigen Nitrophenols).	?
	1,3 Bromphenol (direct aus Phenol).	1,4 Bromphenol? (direct aus Phenol).
1,2 Jodphenol (direct aus Phenol; liefert Hydrochinon).	1,3 Jodphenol (direct, neben der 1,2-Verbindung; liefert Brenzcatechin).	1,4 Jodphenol (aus Binitrobenzol; liefert Resorcin).
1,2 Nitrophenol (direct aus Phenol; *nicht* flüchtig).	1,3 Nitrophenol (direct aus Phenol; flüchtig).	?
1,2 Amidophenol (aus dem vorigen Nitrophenol; liefert Chinon).	1,3 Amidophenol (aus dem vorigen Nitrophenol).	
?	1,3 Phenolsulfosäure (aus Phenol und Schwefelsäure in der Kälte; liefert Brenzcatechin).	1,4 Phenolsulfosäure (aus Phenol und Schwefelsäure in der Hitze; liefert Resorcin).
Chloranilin (aus Acetanilid; wahrscheinlich 1,2).		1,4 Chloranilin (aus Binitrobenzol).
1,2 Bromanilin (aus Acetanilid; liefert Benzidin).	1,3 Bromanilin (Hübner und Alsberg; aus γ-Bromnitrobenzol).	1,4 Bromanilin (aus Binitrobenzol).
1,2 Jodanilin (direct aus Anilin; liefert Hydrochinon).		1,4 Jodanilin (aus Binitrobenzol).
1,2 Nitranilin (aus Acetanilid).		1,4 Nitranilin (aus Binitrobenzol).
1,2 Phenylendiamin (Hofmann; Schmelzpunkt 140°; aus dem vorigen Nitranilin; liefert Chinon).	1,3 Phenylendiamin (Griefs; Schmelzpunkt 99°; aus den Iso-Diamidobenzoësäuren).	1,4 Phenylendiamin (Hofmann; Schmelzpunkt 63°; aus Binitrobenzol).

1,2	1,3	1,4
Amidobenzolsulfosäure (aus Schmitt's und Laurent's Nitrobenzolsulfosäure; Constitution unbekannt).		Sulfanilsäure (aus Anilin und Schwefelsäure; liefert Resorcin und Terephtalsäure).
		Chlorbenzolsulfosäure (liefert Resorcin).
1,2 Brombenzolsulfosäure (aus Benzolsulfosäure und Brom; scheint nach Garrick Hydrochinon zu liefern).		1,4 Brombenzolsulfosäure (aus Brombenzol und Schwefelsäure; liefert Resorcin und Terephtalsäure).

Jodbenzolsulfosäure
(Kekulé; Constitution unbekannt).

Nitrobenzolsulfosäuren
(Constitution unbekannt; aus Nitrobenzol [Schmitt]; aus Benzolsulfosäure [Laurent]; aus benzolschwefliger Säure [Otto und Ostrop]).

		Benzoldisulfosäure (liefert Resorcin und Terephtalsäure).

Dichlorbenzol *).
(fest; Constitution zweifelhaft).

Chlorbrombenzol (vielleicht 1,2? Aus den Diazoverbindungen des 1,2 Brom- und Chloranilins).		1,4 Chlorbrombenzol (flüssig; aus Binitrobenzol).
Chlorjodbenzol (vielleicht 1,2. Aus der Diazoverbindung des obigen Chloranilins).		
1,2 Chlornitrobenzol (Schmelzpunkt 83°; aus der Diazoverbindung des 1,2 Nitranilins).	?	1,4 Chlornitrobenzol (Schmelzpunkt 146°; aus Binitrobenzol).

*) In der Hoffnung, die Constitution des Dichlorbenzols aufzuklären, in derselben Weise, wie ich früher (diese Annalen CLVI, 281) die Stellung des Dibrombenzols feststellte, habe ich, in Gemeinschaft mit Herrn M. Ascher, reines Dichlorbenzol nach Fittig's Methode in trockenem Aether mit Jodmethyl und Natrium behandelt; doch fand keine Einwirkung statt, eben so wenig als der Aether durch Benzol ersetzt und die Mischung während eines

1,2	1,3	1,4
Flüssiges Dibrombenzol (Griefs, Riese; Constitution unbekannt).		1,4 Dibrombenzol (fest; liefert Terephtalsäure).
Bromjodbenzol (aus 1,2 Jodanilin).		
1,2 Bromnitrobenzol (Schmelzpunkt 125°; durch Nitrirung des Brombenzols; liefert 1,2 Bromanilin).	1,3 Bromnitrobenzol (Schmelzpunkt 37°; Hübner's und Alsberg's *p*-Verbindung; durch Nitrirung des Brombenzols neben der 1,2-Verbindung).	1,4 Bromnitrobenzol (Schmelzpunkt 56°; aus Binitrobenzol).
Bijodbenzol (Schmelzpunkt 127°; vielleicht 1,2?).		1,4 Bijodbenzol (Griefs; Schmelzpunkt 94°; aus Binitrobenzol).
1,2 Nitrojodbenzol (Schmelzpunkt 171,5°; aus Jodbenzol und aus 1,2 Nitranilin).	?	1,4 Nitrojodbenzol (Schmelzpunkt 34°; aus Binitrobenzol).
		Binitrobenzol (liefert Resorcin).

Berlin, organisches Laboratorium der Gewerbeacademie, im April 1871.

Nachschrift.

Nachdem die vorstehende Abhandlung beendigt, erhalte ich das Aprilheft dieser Annalen, in welchem H. Hübner*) den im ersten Theil dieser Abhandlung von mir gezogenen Schlufsfolgerungen **) entgegentritt. Er wirft dem von mir

---

Tages im Sieden erhalten wurde. Auch nach vierwöchentlichem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur war keinerlei Einwirkung zu bemerken. *V. Meyer.*

*) Diese Annalen CLVIII, 33.

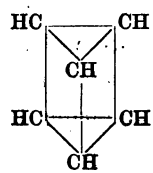
**) Daselbst CLVI, 293.

gegebenen Beweise von der Identität der Stellungen 1,2 und 1,6 :

$$\overset{1}{C}-\overset{2}{C} \qquad \text{und} \qquad \overset{6}{C}=\overset{1}{C}$$

vor, dafs derselbe *aus der Ringformel des Benzols heraus* geführt sei, und meint, dafs diese und ähnliche Schlüsse „ein unbewiesenes Bild als feste Grundlage benutzen, und daher mit diesem besonderen Bilde stehen und fallen."

Ich mufs den Vorwurf, als sei meine Beweisführung von irgend einem äufserlichen Symbol, einer Zeichnung, abhängig, entschieden zurückweisen und es würde ein Leichtes sein, den von mir (a. a. O.) unter Anwendung eines Sechsecks als Symbol für das Benzol geführten Beweis, sowie auch die von Hübner gleichfalls als von *einem Bilde* abhängig bezeichnete, auf der Constitution des Naphtalins beruhende Ortsbestimmung, an irgend einer anderen Figur zu wiederholen, *sobald an derselben nur die Principien der aromatischen Theorie gewahrt bleiben.* Diefs ist indessen bei dem von Hübner bei seiner Argumentation benutzten prismatischen Benzolmodell :



entschieden nicht der Fall. Diefs Symbol ist bekanntlich schon vorgeschlagen worden; doch ist dasselbe nach den Auseinandersetzungen von Kekulé *), da es im Benzol keinen doppelt gebundenen Kohlenstoff annimmt und somit einer ungezwungenen Erklärung der Additionsproducte der aromatischen Verbindungen unfähig ist, als beseitigt zu betrachten.

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1869, 364.

Der principielle Unterschied, der die Anschauungen Hübner's von den Anschauungen derjenigen Chemiker trennt, welche die wesentlich durch die Arbeiten Graebe's, Fittig's und Baeyer's begründete Methode der Plätzebestimmung anerkennen, beruht darauf, dafs Hübner, indem er die verschiedenen für das Benzol vorgeschlagenen Bilder für gleichberechtigt erklärt (a. a. O. S. 33), das Vorkommen doppelt gebundenen Kohlenstoffs im Benzol für eine unwesentliche, zweifelhafte Sache hält, während diese dasselbe für eine der Fundamentalbedingungen der aromatischen Theorie halten, zu welcher es durch die schönen Arbeiten Graebe's und Baeyer's über die Additionsproducte der aromatischen Verbindungen erhoben ist *).

Bezweifelt man das Vorkommen doppelt gebundenen Kohlenstoffs im Benzol, so mufs man damit natürlich auch meinen Beweis, der ja gerade von den doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen handelt, bezweifeln; doch kann ich hierin einen Vorwurf für meine Beweisführung, welcher sie als eine „beengende" erscheinen liefse, nicht erkennen, da dieselbe, wie jeder Beweis, von einer bestimmten Voraussetzung ausgehen mufs, als welche ich die Kekulé'sche Benzoltheorie — und somit die Ansicht, der Kohlenstoff sei im Benzol zur Hälfte in doppelter Bindung vorhanden — in meiner Abhandlung (a. a. O. S. 270) ausdrücklich bezeichnet habe.

Gegenüber der von Graebe **) in seiner Abhandlung „über Naphtalin" dargelegten experimentellen Methode der Plätzebestimmung hält Hübner für den besten Weg zur

*) Man vergleiche besonders C. Graebe, über die sogenannten Additionsproducte der aromatischen Verbindungen, diese Annalen CXLVI, 66, sowie Kekulé a. a. O.

**) Diese Annalen CXLIX, 26.

Bestimmung des chemischen Ortes den rein speculativen: „zu untersuchen, ob sich die gleichartigen Atome beim Eintritt in das Benzol oder andere Verbindungen fliehen oder anziehen.“ Wie aber soll eine solche Untersuchung ausgeführt werden? Wir kennen bis jetzt (aufser der Graebe'schen Methode der Ortsbestimmung selbst) kein experimentelles Mittel, um zu untersuchen, ob sich die Atome im Benzol fliehen oder anziehen, und so lange wir ein solches nicht besitzen, bleibt der durch Graebe, Fittig und Baeyer begründete, von vielen Chemikern und auch von mir befolgte Weg der einzige, um die gegenseitige Stellung der Seitenketten, und aus dieser die Abstofsung oder Anziehung der Atome in den aromatischen Verbindungen zu erforschen.

Berlin, den 6. Mai 1871.

V. Meyer.

Ueber gallussaure Aether;

von *Fr. Ernst* und *C. Zwenger* *).

Die Aether der Gallussäure lassen sich ohne Schwierigkeiten gewinnen. Man hat sie seither übersehen, weil die Eigenschaften dieser Aether eine Verwechselung mit unveränderter Gallussäure leicht zuliefsen. Sie sind nämlich in Wasser löslich und daraus krystallisirbar, reagiren sauer, reduciren Silbersalz und färben Eisenoxydsalze blau.

---

*) Mein tüchtiger Assistent und Mitarbeiter, Herr Friedrich Ernst aus Oldendorf, ein in jeder Beziehung ausgezeichneter junger Mann, erlag leider, noch ehe vorliegende Abhandlung vollendet war, einem acuten Leiden. *Zwenger.*

Zum Zweck ihrer Gewinnung löst man Gallussäure in dem betreffenden wasserfreien Alkohol und leitet durch die bis zum Siedepunkt erhitzte Lösung trockenes salzsaures Gas. Die Aetherification ist, wenn salzsaures Gas bis zur Sättigung durchgeleitet und Alkohol in genügendem Ueberschufs vorhanden war, eine beinahe vollständige. Die gewöhnlich dunkel gefärbte Flüssigkeit wird auf dem Wasserbade zur Trocknifs eingedampft und die eingedampfte Masse nach dem Zerreiben nochmals anhaltend bei 100° C. erwärmt. Zweckmäfsig ist es, den so getrockneten Rückstand langsam bis zu seinem Schmelzpunkt zu erhitzen; weil nur dann die Krystallisation leicht von Statten geht, wenn vorher alle flüchtigen Stoffe, die mit einer gewissen Hartnäckigkeit der Verbindung anhaften, vollkommen entfernt sind. Durch Auskochen des Rückstandes mit Wasser erhält man den Aether beim Erkalten auskrystallisirt, der durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt wird.

Die gallussauren Aether, die nach der allgemeinen Formel $C_6H_2\begin{cases}(\Theta H)_3\\ C\Theta\,.\,\Theta R\end{cases}$ zusammengesetzt sind, lassen den Wasserstoff der drei noch vorhandenen Hydroxyle theilweise sehr leicht durch Metalle ersetzen, und sie verhalten sich deswegen, obgleich sie theoretisch nur als neutrale Aether aufzufassen sind, doch nach ihren Reactionen mehr wie Aethersäuren. Sie gleichen in dieser Beziehung dem salycylsauren Methyläther, nur dafs sie den sauren Charakter noch deutlicher und prägnanter hervortreten lassen.

Gallussaurer Aethyläther, $C_6H_2\begin{cases}(\Theta H)_3\\ C\Theta\,.\,\Theta(C_2H_5)\end{cases} + 2^1/_2\,H_2\Theta.$

Dieser Aether krystallisirt aus wässeriger Lösung in durchscheinenden, gewöhnlich schwach gelblich gefärbten rhombischen säulenförmigen Prismen mit schiefer Endfläche,

die wasserhaltig sind. Beim raschen Erhitzen schmelzen sie schon bei ungefähr 90° C. in ihrem eigenen Krystallwasser, beim langsamen Erwärmen auf dem Wasserbade verlieren sie dagegen, indem sie undurchsichtig und weifs werden, ihr Krystallwasser, ohne zu schmelzen. Der Aether ist in kaltem Wasser nur wenig, beim schwachen Erwärmen aber leicht löslich. Er krystallisirt deswegen aus einer warmen wässerigen Lösung beim Erkalten und längerem Stehen ziemlich vollständig wieder aus. In Alkohol und Aether löst er sich leicht. Er ist geruchlos und seine Lösungen, die angenehm bitter schmecken, reagiren sauer. Der Aether krystallisirt aus Chloroform, worin er übrigens selbst in der Kochhitze nur in sehr geringer Menge löslich ist, beim Erkalten und langsamem Verdunsten in wasserfreien, weifsen, stark seidenglänzenden feinen langen Nadeln. Die Gallussäure ist, nebenbei bemerkt, in Chloroform ganz unlöslich. Er schmilzt bei 150° C. zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten wieder krystallinisch erstarrt. Beim Erhitzen läfst er sich in kleinen Mengen bei einiger Vorsicht ohne Rückstand in glänzenden Nadeln sublimiren.

0,4813 Grm. lufttrockener Substanz gaben 0,7764 Kohlensäure und 0,2707 Wasser.

Berechnet nach der Formel $C_7H_5(C_2H_5)O_5 + 2^1/_2 H_2O$			Gefunden
C_9	108	44,44	44,04
H_{15}	15	6,17	6,25
$O_{7^1/_2}$	120	49,39	—
	243	100,00.	

0,2172 Grm. bei 100° C. getrockneter Substanz gaben 0,4323 Kohlensäure und 0,1001 Wasser.

Berechnet nach der Formel $C_7H_5(C_2H_5)O_5$			Gefunden
C_9	108	54,57	54,28
H_{10}	10	5,05	5,12
O_5	80	40,38	—
	198	100,00.	

I. 1,0409 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 100° C. 0,1945 Wasser.

II. 0,8081 Grm. verloren 0,1514 Wasser.

III. 0,8189 Grm. verloren 0,1634 Wasser.

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	III.
$C_9H_{10}O_5$	198	81,48	—	—	—
$2^1/_2\ H_2O$	45	18,52	18,67	18,74	18,54
	243	100,00.			

Kali- und Natronlauge zersetzen schon in der Kälte den gallussauren Aethyläther unter Freiwerden von Alkohol. Bei Zutritt der Luft treten hierbei, namentlich beim Erwärmen, schnell dieselben Farbenveränderungen ein, wie sie die Gallussäure selbst zeigt. Bei Abschluſs der Luft läſst sich dagegen die Gallussäure in unverändertem Zustande aus der Lösung wieder gewinnen. Füllt man z. B. ein Stöpselglas mit Kalilauge bis zum Rande, schüttet den Aether hinein, schliefst rasch das Glas und läſst nach dem Erwärmen auf dem Wasserbade die kalische Lösung unter überschüssiger verdünnter Salzsäure ausfliefsen, so scheidet sich nach längerem Stehen die Gallussäure krystallinisch wieder ab.

Kohlensaure Alkalien werden in der Wärme unter Aufbrausen zerlegt und die Lösungen erfahren unter Luftzutritt eine eigenthümliche Zersetzung, die weiter unten näher besprochen werden soll.

Die Lösungen des Aethers geben mit den meisten Salzen der schweren Metalle Niederschläge, die aber eine constante Zusammensetzung nicht zu besitzen scheinen. Wenigstens erhielt man mit essigsaurem Blei oder einem anderen löslichen Bleisalz einen gelblich-weifsen Niederschlag, dessen Bleigehalt mit der Darstellung stets wechselte (55 bis 59,8 pC. Blei). Aus Essigsäure konnte diese Bleiverbindung selbst krystallisirt erhalten werden, aber die Krystalle enthielten Essigsäure gebunden und gaben bei der Analyse gleichfalls

differirende Resultate (42,8 bis 45,8 pC. Blei). Durch essigsaures Zink wird ein weifser, durch essigsaures Kupfer ein rothbrauner Niederschlag hervorgerufen. Die Zinkverbindung färbte sich beim Trocknen dunkel.

Durch Eisenoxydulsalze wird eine schwache violette Färbung erzeugt, die an der Luft rasch in eine blaue übergeht. Eisenoxydsalze bringen gleich eine tiefblaue Färbung hervor. Salpetersaures Silber- und Goldchlorid werden schon in der Kälte reducirt.

Die einzige Verbindung von constanter Zusammensetzung, die dargestellt werden konnte, wurde auf folgende Weise erhalten. Man löste den gallussauren Aethyläther unter Anwendung einer gelinden Wärme in wenig Wasser auf und fügte eine kalte gesättigte Lösung von saurem kohlensaurem Natrium in sehr geringem Ueberschufs hinzu. Nach einigen Minuten schieden sich beim Schütteln unter schwacher Kohlensäureentwickelung kleine harte, etwas gelblich gefärbte Krystalle aus der farblosen Flüssigkeit aus. Beim Kochen oder längeren Erwärmen färbte sich dagegen die Lösung gelb, und es bildete sich in Folge eines Oxydationsprocesses ein citrongelber, seideglänzender Niederschlag. Es mufste deswegen bei der Darstellung dieser Verbindung jede stärkere Erhöhung der Temperatur sorgfältig vermieden werden. Die Krystalle, die in kaltem Wasser kaum, in heifsem leichter löslich sind und daraus bei einiger Umsicht ohne Schwierigkeit umkrystallisirt werden können, sind nach der Formel $C_7H_4Na(C_2H_5)O_5 + C_7H_5(C_2H_5)O_5$ zusammengesetzt, reagiren ganz schwach alkalisch und lassen beim Erhitzen zwischen zwei Uhrgläsern das eine Molecul gallussauren Aethyläther, das angelagert ist, unverändert sublimiren, während die Natriumverbindung in zersetztem Zustand als eine dunkel gefärbte Masse im Rückstand bleibt. Die Haltbarkeit und Beständigkeit dieser Natriumverbindung wird hier offenbar durch

die Anlagerung eines Moleculs freien Aethers bedingt. Es entspricht also diese Verbindung im gewissen Sinne den sogenannten übersauren Salzen.

Uebergiefst man die Krystalle mit verdünnter Salzsäure, so scheidet sich der gallussaure Aethyläther krystallinisch wieder ab. Die wässerige Lösung dieser Krystalle wird durch Metallsalze in ähnlicher Weise wie der gallussaure Aethyläther selbst gefällt; aber auch hier zeigten die Niederschläge, wie vorauszusehen war, keine constante Zusammensetzung.

I. 0,3165 Grm. der bei 100° C. getrockneten Krystalle gaben 0,0528 schwefelsaures Natrium.

II. 0,3672 Grm. von anderer Darstellung gaben 0,0626 schwefelsaures Natrium.

Berechnet nach der Formel $C_7H_4Na(C_2H_5)O_5 + C_7H_5(C_2H_5)O_5$			Gefunden I.	Gefunden II.
$C_{18}H_{19}O_{10}$	395	94,50	—	—
Na	23	5,50	5,23	5,53
	418	100,00.		

Der citrongelbe krystallinische Niederschlag, der sich beim Erhitzen der wässerigen Lösung dieser Natriumverbindung ausscheidet, und der sich noch leichter beim Erwärmen einer directen Lösung von gallussaurem Aethyläther in etwas überschüssigem kohlensaurem Natrium bildet, ist in kaltem Wasser unlöslich, löst sich aber leicht in Kali- oder Natronlauge mit intensiv gelber Farbe auf. Durch Zusatz von Salzsäure wurde aus der alkoholischen Lösung ein blafsgelbes, aus mikroscopischen Krystallen bestehendes Pulver abgeschieden, das von den gewöhnlichen Lösungsmitteln kaum aufgenommen wurde, unschmelzbar und ohne Geschmack war, beim Trocknen über 100° C. Wasser verlor und bei höherer Temperatur verkohlte. Anf der verkohlten Masse waren kleine feine, gelb gefärbte Krystallnadeln zu bemerken; auch reagirte die weingeistige Lösung schwach sauer. Dieser Körper konnte demnach nur Ellagsäure sein, was auch die Analyse bestätigte.

0,2538 Grm. lufttrockener Substanz lieferten 0,4609 Kohlensäure und 0,0687 Wasser.

	Berechnet nach der Formel $C_{14}H_6O_8 + 2H_2O$		Gefunden
C_{14}	168	49,70	49,52
H_{10}	10	2,96	3,01
O_{10}	160	47,34	—
	338	100,00.	

Der citrongelbe seideglänzende Niederschlag selbst, der in kochendem Wasser etwas löslich ist und demselben eine schwach saure Reaction ertheilt, erwies sich bei der Analyse als das saure Natriumsalz der zweibasischen Ellagsäure.

0,3068 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben 0,0602 schwefelsaures Natrium.

	Berechnet nach der Formel $C_{14}H_5NaO_8 + H_2O$		Gefunden
$C_{14}H_7O_9$	319	93,27	—
Na	23	6,73	6,35
	342	100,00.	

Das eine Molecul Wasser, das diese Verbindung enthält, wird erst bei höherer Temperatur ausgetrieben, wobei die Farbe derselben mattgelb wird. Wöhler und Merklein*) haben durch Lösen der Ellagsäure in Natronlauge und Fällen mit Kohlensäure das neutrale Salz dieser Säure ($C_{14}H_4Na_2O_8$) dargestellt, das saure Salz war bis jetzt unbekannt. Seine Bildung aus der Natriumverbindung des gallussauren Aethyläthers erfolgt also durch Aufnahme von Sauerstoff unter Austritt von Alkohol und Wasser nach folgender Formelgleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_7H_4Na(C_2H_5)O_5 \\ C_7H_5(C_2H_5)O_5 \end{matrix}\right\} + O = C_{14}H_5NaO_8 + H_2O + 2(C_2H_6O).$$

Durch Einwirkung von doppelt-kohlensaurem Kalium auf den gallussauren Aethyläther wird in der Kälte keine dem

*) Diese Annalen CV, 136.

Natriumsalz correspondirende Verbindung gebildet, beim längeren Stehen jedoch oder Erhitzen und eben so noch leichter durch Erwärmen des gallussauren Aethyläthers mit neutralem kohlensaurem Kalium wird ellagsaures Kalium als ein gelber krystallinischer Niederschlag ausgeschieden. Auch die Lösung des Aethers in Ammoniak liefert beim Zutritt der Luft rasch ellagsaures Ammonium, das als ein grünlichgelbes, in Ammoniak kaum lösliches krystallinisches Pulver sich niederschlägt. Es tritt hierbei das Besondere ein, dafs erst eine schöne rothe Lösung entsteht, ehe die Ausscheidung von ellagsaurem Ammonium beginnt. Dieses Verhalten läfst sich zu einem nicht uninteressanten Collegienversuch benutzen, um den schnellen Uebergang der Gallussäure in Ellagsäure anschaulich zu machen. Zu diesem Zweck giefst man eine Lösung der Aethers in Ammoniak, die unter Luftabschlufs dargestellt worden war und die kaum gelblich gefärbt erscheint, in ein Reagenzglas. Sofort nimmt die Flüssigkeit beim Zutritt der Luft eine rosenrothe Färbung an, die beim Schütteln oder noch rascher beim Durchleiten von Sauerstoffgas in's Johannisbeerenrothe übergeht, um bald darauf unter Ausscheidung von ellagsaurem Ammonium entfärbt zu werden. Die Lösung des Aethers in Ammoniak läfst sich deswegen auch unter Umständen als ein empfindliches Reagenz auf freies Sauerstoffgas benutzen.

Aus dem reinsten Methylalkohol des Handels, der aus einer renommirten Fabrik bezogen worden war, wurde auch der *gallussaure Methyläther* darzustellen versucht. Die Krystalle, welche man nach wiederholtem Umkrystallisiren endlich rein erhielt, zeigten jedoch in ihren Eigenschaften und Reactionen eine vollkommene Uebereinstimmung mit dem gallussauren Aethyläther. Sie schmolzen bei 150° C. und liefsen in keiner Beziehung einen Unterschied erkennen.

0,2564 Grm. der bei 100° C. getrockneten Krystalle gaben 0,5136 Kohlensäure und 0,1218 Wasser.

In 100 Theilen :

C	54,63
H	5,28.

0,8462 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 100° C. 0,1630 Wasser = 19,25 pC.

Bei der Destillation der Krystalle mit Kalilauge lieferten sie Weingeist, der durch Oxydation in Aldehyd und Essigsäure übergeführt wurde. Ueber die Zusammensetzung dieser Krystalle konnte demnach kein Zweifel bestehen, und es soll bei dieser Gelegenheit constatirt werden, dafs der im Handel vorkommende „reinste" Methylalkohol zuweilen weingeisthaltig ist.

Gallussaurer Amyläther, $C_6H_2\begin{cases}(OH)_3\\CO.O(C_5H_{11})\end{cases}$.

Der gallussaure Amyläther stellt leichte, feine, seideglänzende weifse Nadeln dar, die kein Krystallwasser enthalten, bei 139° C. schmelzen und beim Erkalten wieder krystallinisch erstarren. Er ist in kleinen Quantitäten sublimirbar, geruchlos und bitter schmeckend, in kaltem Wasser nur wenig, in kochendem leichter löslich. Die warme wässerige Lösung, die sauer reagirt, trübt sich beim Erkalten milchig, und eine kochend gesättigte Lösung erstarrt hierbei beinahe vollständig zu einem Krystallbrei. Beim Lösen des Aethers in wenig warmem Wasser schmilzt derjenige Antheil des Aethers, der sich nicht löst, schon weit unter dem Siedepunkt des Wassers zu einem schwach gelblich gefärbten Oel. In Alkohol und Aether ist er schon in der Kälte und in Chloroform in der Wärme leicht löslich. Kohlensaure Alkalien werden von ihm in der Wärme unter Kohlensäureentwickelung zerlegt, und die Lösungen, die schwach nach Amylalkohol riechen, scheiden auch hier nach einigem Stehen ein

ellagsaures Salz ab. Mit saurem kohlensaurem Natrium konnte eine analoge Natriumverbindung, wie sie der gallussaure Aethyläther erzeugt, nicht hervorgebracht werden. Gegen Alkalien und Ammoniak, gegen Eisensalze und sonstige Reagentien verhielt er sich dem gallussauren Aethyläther durchaus ähnlich.

0,2252 Grm. bei 100° C. getrockneter Substanz gaben 0,4985 Kohlensäure und 0,1392 Wasser.

Berechnet nach der Formel $C_7H_5(C_5H_{11})O_5$			Gefunden
C_{12}	144	60,00	60,35
H_{16}	16	6,66	6,84
O_5	80	33,34	—
	240	100,00.	

Untersuchungen einiger aus Phosphorsalz- und Boraxschmelze krystallisirter Körper;

von *A. Knop.*

(Fortsetzung).

Anschliefsend an die früheren Untersuchungen über das Verhalten der Titansäure in Borax- und Phosphorsalzschmelze*) hatte ich mir zur Aufgabe gestellt, auch die von G. Wunder**) beschriebenen, auf ähnliche Weise, wie die entsprechenden Titanverbindungen gewonnenen Zinn- und Zirkonverbindungen zu studiren. Die erhaltenen Resultate stellten sich bezüglich dieser letzteren nicht mit der Einfachheit heraus wie bei der Titansäure, so dafs ich es entweder als

*) Diese Annalen CLVII, 363.

**) Journal für praktische Chemie [2] II, 206 ff.

einen Zufall betrachten mufs, die Verbindung $3\,TiO_2, PO_5$ erhalten und analysirt zu haben, oder es liegt vielleicht in der grofsen Krystallisationstendenz dieser Verbindung begründet, dafs sich dieselbe leicht von anderen beigemengten Körpern durch mechanische Aufbereitung scheiden läfst. Mit Bestimmtheit kann ich behaupten, dafs auch die aus Phosphorsalzschmelze auskrystallisirten Zinn- und Zirkonverbindungen phosphorsaure sind. Da ich von früheren Arbeiten über den Pyrochlor vom Kaiserstuhl im Breisgau noch im Besitz reiner Niobsäure war, habe ich auch das Verhalten dieser nach denselben Methoden geprüft, während ich bedauern mufs, aus Mangel an Material nicht auch die Tantalsäure in das Bereich der Untersuchungen gezogen haben zu können.

Die in *Phosphorsalzschmelze* erzeugten Krystalle, wie sie sich nach etwa 2 Stunden bei einer der Weifsgluth genäherten Temperatur gebildet hatten, wurden vermittelst verdünnter Salz- oder Schwefelsäure von der Schmelze getrennt. Durch Aufschwemmen und Abgiefsen wurde ein flockiger, scheinbar amorpher Antheil beseitigt, und der mehlige krystallinische Rückstand durch einen mechanischen Aufbereitungsprocefs in Partieen von verschiedenem Korn zerlegt, der gröbste, aber an Quantität geringste Rückstand wurde zur Bestimmung der Form und der optischen Eigenschaften benutzt. Der Antheil von mittlerem, feinerem und feinstem Korn zur Bestimmung des spec. Gewichtes und zur Analyse.

Fast durchgängig und bei allen Graden der Feinheit des Kornes waren die Krystallformen rechtwinkelige Parallelopipede, welche mit mehr oder minder grofser Deutlichkeit auf das polarisirte Licht wirkten. Nur in einem Falle, und zwar bei der Zinnverbindung, welche durch einen bedeutenden Zusatz von Zinnsäure zu Phosphorsalz entstanden war, erhielt ich auffallend grofse Krystalle von abweichender Form, nämlich solche, welche mit der spitzen Pyramide des Anata-

ses übereinstimmten, aber nichtsdestoweniger bei der Analyse sich als phosphorsaure Verbindung erwiesen. Ich vermuthe, dafs diese Form dieselbe ist, welche G. Wunder durch Auflösung und nachherige Abscheidung von Zinnsäure aus einem Gemisch von Phosphorsalz und Borax dargestellt hat und welche die Eigenschaft zeigte, durch Zusatz des einen oder des anderen Salzes zur Schmelze in *die Rutilform* oder in diese pyramidale überzugehen.

Die Krystallisationen aus *Boraxschmelze* erwiesen sich sämmtlich als Oxyde. Es wird das theils durch die Krystallformen, welche entweder identisch mit denen der natürlichen Oxyde sind, oder doch zu diesen im Verhältnifs des Pleomorphismus stehen, erkannt, theils durch die directe Analyse und durch ihr spec. Gewicht.

Die Darstellung der krystallisirten Oxyde im Perrot'schen Gasofen war mit mancherlei Unvollkommenheiten verknüpft. Die Temperatur im Ofen ist eine so gleichförmige, dafs Strömungen der zähen Boraxschmelze nicht stattfinden können, und die Krystalle ihren absoluten Dimensionen nach sehr geringfügig ausfallen müssen. Ich suchte mir deshalb in der Weise zu helfen, dafs ich die Krystallisation in einem Platintiegel vor der Glasbläserlampe bewirkte. Der geneigte Tiegel wurde so lange in gleichmäfsiger Temperatur gehalten, als sich noch unter Umrühren mit einem Platindraht von dem hinzugesetzten Oxyde auflöste. In dem Momente der Sättigung bei hoher Temperatur wurde nur die eine, *linke oder rechte Hälfte* des Tiegels mit Inhalt erhitzt. Die Schmelze geräth dabei in kreisende Strömungen und setzt auf der weniger heifsen Seite Krystallisationen ab, welche durch fortwährend neue Zufuhr gesättigter und sich abkühlender Lösung zu wachsen gezwungen werden. So erhaltene Krystalle zeigen sich unter dem Mikroscope nicht selten von vortrefflicher Ausbildung.

Um den Gang der Krystallisation während der Operation verfolgen zu können, wurde an dem einen Ende eines Platindrahtes ein kreisrundes etwa 8 MM. Durchmesser haltendes Oehr, gefertigt und in die Schmelze getaucht. Bei vorsichtigem Herausheben spannt sich in diesem Oehr eine feine Haut von erstarrender Boraxschmelze aus, welche die ausgeschiedenen Krystalle eingebettet enthält, und welche unmittelbar als mikroscopisches Präparat angesehen werden kann. Dieses fällt in der Regel sehr elegant aus. Die erstarrte Boraxschmelze mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure behandelt hinterliefs die krystallisirten Oxyde, welche, ähnlich wie die aus Phosphorsalzschmelze ausgeschiedenen Verbindungen, einem mechanischen Aufbereitungsprocefs unterworfen wurden.

I. Krystallisationen aus Phosphorsalz.

a) *Phosphorsaure Zinnsäure.* Wie oben angedeutet worden, bildeten sich unter Zusatz eines grofsen Ueberschusses von Zinnsäure zu Phosphorsalzschmelze pyramidale Formen, welche in der That mit denen des Anatases eine überraschende Aehnlichkeit hatten. Eine mikrogoniometrische Messung ergab einen Basiswinkel der quadratischen Pyramide, welcher sich dem von 136° 36′ hinreichend näherte. Im Vergleich mit den auf andere Weise gewonnenen rechtwinkelig parallelopipedischen Formen von phosphorsaurer Zinnsäure waren die pyramidalen von auffallender Gröfse. Diese hatten eine Hauptaxenlänge bis zu $^1/_{10}$ MM., während jene etwa $^1/_{350}$ MM. Seitenlänge in den Krystallen mittlerer Gröfse mafsen. Die Pyramiden waren durchscheinend, weifs und rauhflächig und zu Gruppen verwachsen, während die cubischen Formen farblos, durchsichtig und glattflächig erschienen. Das spec. Gewicht wurde bei den Pyramiden zu 3,98 und 3,87 bestimmt, bei den Cuben zu 3,61, also sehr verschieden von dem des

Zinnsteins, welches 6,4 bis 7,1 ist. Wie sich später zeigen wird, haben jedoch jene spec. Gewichte keine exacte Bedeutung für die physikalischen Charaktere der beiderlei Substanzen.

Für den Zweck der chemischen Analyse wurde eine geglühte und gewogene Probe mit dem dreifachen Gewichte von kohlensaurem Natron und von Schwefelblumen im Porcellantiegel aufgeschlossen, nach Verjagung alles überschüssigen Schwefels bedeckt erkalten gelassen, in Wasser gelöst und darauf die klare gelbe Lösung mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Der durch längeres Kochen gedichtete Niederschlag von Schwefelzinn filtrirt, getrocknet und mit zeitweiligem Zusatz von concentrirter Salpetersäure geröstet gab die Menge von Zinnsäure, während das Filtrat alle Phosphorsäure enthielt, die als phosphorsaure Ammoniak-Talkerde bestimmt worden ist.

Die zuerst und direct erhaltenen analytischen Resultate waren sehr unbefriedigend. Es sind die folgenden, von denen I die pyramidale Form, II, a, b und c die cubische Form bedeutet, letztere von verschiedenen Aufbereitungsproben :

		II		
	I	a	b	c
SnO_2	61,82	63,20	73,43	57,13
PO_5	31,50	35,86	27,55	38,63
	93,32	99,06	100,98	95,76.

Bei der Schärfe der analytischen Methoden, nach denen Zinnsäure und Phosphorsäure in so einfachen Verbindungen wie die vorliegenden bestimmbar sind, mufste es auffallen, dafs unter I und IIc so grofse Abweichungen der Summen von 100, und ferner, dafs so grofse Schwankungen im Zinnsäure- und Phosphorsäuregehalt in allen Analysen hervortreten. Ich fühlte mich nicht gezwungen, das in der Art

der Ausführung der analytischen Operationen suchen zu müssen. Wahrscheinlicher war es mir, dafs die Schwankungen des Gehaltes der einzelnen Bestandtheile in beigemengten Verbindungen verschiedener Art, und die Differenzen von 100 vielleicht in einem damit zusammenhängenden Gehalt an nicht bestimmtem Natron begründet seien. Um zu entscheiden, ob ein Natrongehalt die Ursache jener Differenzen sei, wählte ich die Probe I, die pyramidale Form der phosphorsauren Zinnsäure, weil bei ihr der Unterschied am stärksten hervortrat, sie also den gröfsesten Natrongehalt besitzen mufste.

Versuche, diese Verbindung ohne einen Zusatz von Alkali aufzuschliefsen, führten zu folgender Methode. Eine Quantität der auf Natron zu prüfenden Substanz wurde in einer Kugelröhre von schwer schmelzbarem Glase unter einem Strom von Wasserstoffgas geglüht. Der Körper schmolz zu einer gelblichen Flüssigkeit und bildete einen bedeutenden Bodensatz einer grauen, halbmetallischen Substanz. Nach vollendeter Reduction löste sich die erstarrte Schmelze nur wenig, liefs sich aber leicht vom Glase trennen und verhielt sich gegen Salpetersäure ziemlich indifferent. Dagegen wirkte Königswasser energisch ein, und zersetzte den halbmetallischen Körper, den ich ohne nähere Prüfung für Phosphorzinn hielt. Um Phosphorsäure und Zinnsäure aus der mit Königswasser behandelten Flüssigkeit, welche einen flockigen Körper enthielt, vollständig zu entfernen, setzte ich essigsaures Bleioxyd und einen Ueberschufs eines Gemenges von kohlensaurem und caustischem Ammoniak hinzu. Nach längerem Kochen und Filtriren wurde zum Filtrat Schwefelsäure gesetzt und das Ganze zur Trockne gedampft. Nach Verjagung der Ammoniaksalze durch Glühen restirte ein schwefelsaures Salz, welches sich als schwefelsaures Natron erwies. Der Natrongehalt berechnete sich auf 7,63 pC. der angewandten Substanz, wodurch die Differenz

von 100 in der Analyse ausgeglichen wird. Zur Controle wurde das schwefelsaure Salz in Chlormetall verwandelt und zur Krystallisation gestellt, wobei unter dem Mikroscop die für Chlornatrium charakteristischen Wachsthumsformen mit grofser Evidenz zu erkennen waren. Im Spectrum war aufser der intensiven Natriumlinie keine andere zu beobachten.

Führt man den gefundenen Natrongehalt rechnend in die pyramidale Verbindung ein, so führt er zu keinem einfachen Aequivalentverhältnifs. Noch weniger derjenige, welcher in der Verbindung II c aus der Differenz von 100 folgt. Aber auch die Verhältnisse von Zinnsäure und Phosphorsäure lassen eine so unsichere Deutung zu, dafs man der Speculation den Boden des Thatsächlichen entzogen fühlt. Es blieb kein Weg übrig als der : das Gewicht der Untersuchungen auf Methoden der Reindarstellung der zu analysirenden Substanz zu legen. Nach mehrfachen Versuchen fand ich eine solche in der Anwendung sogenannter Eisphosphorsäure *). Mit dieser habe ich die aufbereiteten Proben einige Zeit im Flusse bei höherer Temperatur erhalten. Nach dem Auflösen der Phosphorsäure in Wasser blieben die Verbindungen der Zinnsäure mit Phosphorsäure zurück und wurden sehr sorgfältig durch Kochen mit destillirtem Wasser und Filtriren ausgewaschen. Die grofsen Pyramiden liefsen sich nun leicht durch Schlämmen von einem leicht suspendirbaren feineren Pulver trennen. Unter dem Mikroscope zeigten sie sich angegriffen. Die

*) Es ist wahrscheinlich, dafs eine der Sättigungsstufen der Phosphate amorph ist, wie sie für Niobsäure alle drei unkrystallisirbar zu sein scheinen. G. Wunder macht auch (in der angeführten Abhandlung) darauf aufmerksam, dafs bei Behandlung einer mit Zirkonsäure gesättigten Phosphorsalzperle mit heifser Salzsäure, neben ausgeschiedenen Krystallen eine amorphe, glasige Masse übrig bleibt, die nur durch abwechselnde Behandlung mit Natronlauge und Salzsäure entfernbar sei.

Ecken und Kanten der Krystalle waren abgerundet und liefsen dadurch vermuthen, dafs störende Verunreinigungen durch diesen Procefs mit entfernt worden seien.

Jetzt gab die Analyse nach den oben angegebenen Methoden :

III Pyramidalform. IV cubische Form.

	III	IV
SnO_2	67,61	48,73
PO_5	31,37	51,06
	98,98	99,79.

Für III berechnet sich daraus das Aequivalentverhältnifs $2SnO_2$, PO_5, für IV SnO_2, PO_5.

Diesen Formeln entspricht folgende procentische Zusammensetzung :

	$2SnO_2$, PO_5	und	SnO_2, PO_5
SnO_2	67,58		51,34
PO_5	32,42		48,66
	100,00		100,00.

Den Umständen entsprechend nähern sich diese durch Analyse gefundenen Zahlen den durch Rechnung nach obigen Formeln abgeleiteten hinreichend, um erkennen zu können, dafs *das pyramidale Salz zweibasisch-, das cubische einbasisch-phosphorsaure Zinnsäure ist.*

Vergleicht man aber mit diesen Zahlen diejenigen, welche in den ersten Analysen des Rohmaterials verzeichnet sind, so bemerkt man unter II b einen Zinnsäuregehalt, welcher sich einem dreibasischen Salze nähert.

Es enthält :

	$3SnO_2$, PO_5	$2SnO_2$, PO_5	SnO_2, PO_5
SnO_2	75,73	67,58	51,34
PO_5	24,27	32,42	48,66
	100,00	100,00	100,00.

Es wurde gefunden in :

	IIb	III	IV
SnO_2	73,43	67,61	48,73
PO_5	27,55	31,37	51,06
	100,98	98,98	99,79.

Aus diesen Ergebnissen ist wohl mit grofser Wahrscheinlichkeit zu folgern, dafs beim Schmelzen von Phosphorsalz mit Zinnsäure je nach verschiedenen relativen Quantitäten der angewandten Substanzen auch quantitativ verschiedene Gemenge von ein-, zwei- und dreibasisch-phosphorsaurer Zinnsäure gebildet werden.

b) *Phosphorsaure Zirkonsäure.* — In Ermangelung vorräthiger Zirkonsäure bezog ich von Herrn Dr. Krantz in Bonn eine Quantität loser Zirkonkrystalle, welche von einem Hügel zwischen dem Saluda Gap und Asheville, Buncombe Co., Nord-Carolina, in Nord-Amerika stammten. Diese Krystalle waren licht graubraun, opak und von der einfachen Combination P.∞P. Aus ihnen suchte ich die Zirkonsäure auf dem von Wöhler *) empfohlenen Wege darzustellen.

Das geglühte und fein pulverisirte Mineral schlofs sich mit kohlensaurem Kali (durch Glühen von krystallisirtem zweifach-kohlensaurem Kali gewonnen) im Perrot'schen Gasschmelzofen vollkommen auf. Die Schmelze mit destillirtem Wasser ausgekocht hinterliefs einen Rückstand, welcher mit Chlorwasserstoff zersetzt wurde. Er quoll dabei kleisterartig auf. Nach dem Eindampfen zur Trockne und nachherigem Ansäuern mit Salzsäure löste Wasser nur einen Theil davon auf. Bei nochmaliger Behandlung des Rückstandes nach derselben Methode ging nur noch wenig Substanz in Lösung. Der so behandelte Rückstand löste sich nach Behandlung mit Schwefelsäure vollständig und klar.

*) Praktische Uebungen in d. chem. Analyse, Göttingen 1853, 108.

Dieses Verhalten des Zirkons gab bekanntlich Veranlassung zu der Meinung, dafs das, was man Zirkonerde nennt, aus zwei verschiedenen Erden bestehe. Svanberg *) nannte die Erde, deren Chlorverbindung bei oben gegebener Behandlung löslich ist, nach dem norwegischen Genius „Nore“ : Norerde. Er schrieb ihr ein niedrigeres Atomgewicht zu als der Zirkonerde, und zeigte, dafs ihr schwefelsaures Kalidoppelsalz und die oxalsaure Verbindung viel leichter löslich als die entsprechenden Zirkonerdesalze seien. Er fand die Norerde auch in den Zirkonen des Ilmengebirges wie in dem Hyacinth von Ceylon und von Expailly. Sjögren bestätigte das Vorkommen einer Erde, die sich wie Svanberg's Norerde verhielt, im Katapleiit, und fand das spec. Gewicht derselben 5,5, während für Zirkonerde dasselbe zu 4,3 angegeben wurde **). Berzelius bestimmte das Atomgewicht des Noriums aus Katapleiit und fand für es dasselbe wie für Zirkonium aus den Zirkonen von Expailly und Fredriksvärn. Er schlofs daraus auf die Identität beider Elemente. Hermann negirt die Existenz der Norerde, weil er in den schwefelsauren Salzen der durch fractionirte Fällung aus salzsaurer Lösung mittelst oxalsaurem Ammoniak gewonnenen Antheile dieselben Verbindungsverhältnisse fand. Er schlofs das pulverisirte Mineral mit Natronhydrat auf, löste in Salzsäure, filtrirte vom unzersetzten Rückstand, dampfte das Filtrat ein, um Kieselsäure unlöslich zu machen, säuerte mit Chlorwasserstoff an und löste das Zirkonchlorid auf, welches beim Eindunsten als basisches Chlorzirkonium krystallisirte ***).

---

*) Berzelius' Jahresbericht XXV (1846), 149 aus Oefversigt af K. V. Acad. Förhandl. 1845, 37.

**) Pogg. Ann. III. Ergänzungsband 1853, 465 ff.

***) Journ. f. pr. Chem. XXXI, 75; Berzelius' Jahresbericht XXV (1846), 147.

Da aber das Chlorzirkonium in Salzsäure unlöslich ist, konnte Hermann nur Chlornorium in Lösung erhalten, weshalb sein Einwurf gegen die Existenz des Noriums irrelevant wird. Wenn die Gleichheit des Atomgewichts zweier Elemente kein Beweis für ihre Identität ist (vgl. Kobalt und Nickel, Rhodium und Ruthenium, Iridium und Platin), und wenn durch die Entdeckungen von H. C. Sorby und A. H. Church *), dafs die klaren ceylonischen Jargone ein ausgezeichnetes Absorptionsspectrum zeigen, was nicht allen Zirkonen eigenthümlich ist, die Gegenwart eines noch unbekannten Körpers wahrscheinlich gemacht wird, so durfte die Vorstellung von der Existenz mindestens zweier verschiedener Erden in den Zirkonen wohl neue Nahrung gewinnen. Sorby und Church nannten den Körper, welcher das Absorptionsspectrum in den Jargonen erzeugt, Jargonium, und setzten voraus, dafs es ein neues Element sei. Forbes **) suchte dieses auf chemischem Wege zu isoliren, und fand, dafs derjenige Körper, welcher das Spectrum hervorruft, in dem löslichen Antheil der aus jenen Jargonen gewonnenen Chloride enthalten ist. Ich habe die Forbes'schen Versuche mit den aus Zirkonen von Nord-Carolina erhaltenen Chloriden und Oxyden wiederholt, aber für dieses Mineral keine Spur eines Absorptionsspectrums erhalten können. Wiewohl das chemische Verhalten des löslichen Chlorides ganz mit den Angaben von Forbes übereinstimmt, konnte es demnach nicht für dem Jargonium angehörig betrachtet werden, sondern es harmonirte mehr mit demjenigen Verhalten, welches Svanberg dem Norium zuschreibt.

Ich kann sagen, dafs es mir im Verlauf der folgenden Untersuchungen nicht gelungen ist, eine wesentliche Ver-

*) Chem. News 1869, 121 und 205.

**) Chem. News XIX, 277, 4. Juni 1869.

schiedenheit zwischen Zirkon- und Norerde zu constatiren. Gewisse Unterschiede qualitativer Natur, welche sich bei vergleichender Behandlung beider Erden geltend zu machen schienen, erwiesen sich bei entscheidenden Experimenten als nicht stichhaltig. Aber eben so wenig will ich behaupten, dafs durch die von mir angewandten Methoden die Identität beider Körper bewiesen sei. Die Untersuchungen über diesen Punkt weiter auszudehnen, namentlich auf die Darstellung analoger Marignac'scher Fluordoppelverbindungen, deren Krystallformen man messen kann, wurde mir durch die verhältnifsmäfsig nicht grofse Quantität der dargestellten Erden und durch die mit den bisher ausgeführten Operationen nothwendig verbundenen Verluste an Substanz zur Unmöglichkeit. Zur Vermeidung von Umschreibungen sei es mir im Folgenden nur erlaubt, das im unlöslichen Chlorid vorhandene Element „Zirkonium", und das im löslichen enthaltene „Norium" zu nennen.

Die Erden wurden aus dem Zirkon- und Noriumchlorid durch Fällung mit Ammoniak als Hydrate erhalten. Ganz wie es Forbes für Zirkon- und Jargonerde angiebt, zeigte sich nach dem Glühen die Zirkonerde compacter, die Norerde lockerer und voluminöser. Jede dieser Erden wurde für sich in Phosphorsalzschmelze behandelt. Nach dem Erkalten und Auflösen der Schmelze in verdünnter Salzsäure restirte von jeder der Erden ein weifses Pulver, welches unter dem Mikroscop deutlich krystallinisch war und die Form rechtwinkeliger Parallelopipede zeigte. Die Krystalle waren farblos, durchsichtig und glattflächig, und wirkten, wie das auch G. Wunder angiebt, im Vergleich zu den entsprechenden Titan- und Zinnverbindungen viel schwächer auf polarisirtes Licht. Im Allgemeinen war die mittlere Gröfse der Krystalle der Zirkonerdeverbindung bedeutender, als die der Norerdeverbindung. Die spec. Gewichte wurden gefunden :

1) für die Zirkonerdeverbindung 3,12;
2) für die Norerdeverbindung 3,14.

Die Analyse dieser Verbindungen war leicht auszuführen. Mit kohlensaurem Kali stark erhitzt und die Schmelze mit destillirtem Wasser behandelt, restirt die Erde in fein krystallinischer Form. In dem mit Salzsäure neutralisirten Filtrat wird nach Zusatz von Salmiak die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Talkerde bestimmt.

Die Analysen ergaben :

A. Für die Zirkonerdeverbindung :

	V	VI
ZrO_2	51,18	50,85
PO_5	47,26	43,66
	98,44	94,51.

B. Für die Norerdeverbindung :

	VII	VIII	IX	X*)
NrO_2	47,21	48,88	50,80	51,07
PO_5	43,67	48,64	43,52	45,12
	90,88	97,52	94,32	96,19.

Die so gewonnenen Zahlen lassen dieselbe Interpretation wie die für die Zinnverbindungen erhaltenen zu. Eine Probe der Norerdeverbindung mit Eisphosphorsäure behandelt und wiederum analysirt, ergab :

	XI		NrO_2, PO_5
NrO_2	45,58	entsprechend	46,13
PO_5	53,70	„	53,87
	99,28		100,00.

Der theilweise höhere Gehalt an Nor- und Zirkonerde in den oben gegebenen Analysen des Rohmaterials deutet wiederum darauf hin, dafs auch in den Zirkon- und Norerdephosphaten verschiedene Sättigungsstufen gemengt sind.

*) Diese Analyse wurde von meinem Assistenten, Herrn Stud. Giwartowski aus Warschau, ausgeführt.

c) *Phosphorsaure Niobsäure.* — Niobsäure löst sich in Phosphorsalzschmelze in sehr grofser Menge auf, wie das auch schon von Heinr. Rose angegeben wird, ohne beim Erkalten eine Trübung der Masse zu erzeugen. Es ist mir weder vor dem Löthrohr, noch im Platintiegel vor der Glasbläserlampe gelungen, selbst nicht nach tagelangem Weichhalten der Schmelze, Krystalle daraus zur Abscheidung zu bringen. Nach Behandlung der mit Niobsäure versetzten Schmelze vermittelst Salzsäure bleiben unzersetzbare amorphe Stücke von glasiger Beschaffenheit zurück. Die phosphorsaure Niobsäure scheint demnach unkrystallisirbar zu sein.

II. Krystallisationen aus Borax.

a) *Zinnsäure.* — Die Eigenschaften der aus Boraxschmelze krystallisirten Zinnsäure sind von G. Wunder (a. a. O.) so genau dargestellt worden, dafs ich hier von einer Wiederholung der Beschreibung absehen darf. Nur gewinnt die von Wunder beobachtete Erscheinung, dafs Zinnsäure aus geblasenen Perlen, die aus einem Gemenge von Phosphorsalz und Borax bestehen, bei überschüssigem Borax in der Form des Rutils erscheint, bei überschüssigem Phosphorsalz in Anataspyramiden oder gelegentlich auch in cubischen Formen, eine abweichende Deutung. Ist überschüssiges Phosphorsalz in der Perle vorhanden, so kann sich die pyramidale Form der Verbindung $2SnO_2, PO_5$ bilden. Bei gröfserem Zusatz von Borax wird dieser Verbindung die Hälfte der Zinnsäure entzogen und es entsteht die cubische Verbindung SnO_2, PO_5. Bei noch gröfserem Zusatz von Borax wird auch diese Verbindung zersetzt und die Säure gelangt für sich in der Rutilform zur Krystallisation.

b) *Zirkon- und Norerde.* — Bei der grofsen Gleichförmigkeit im Habitus der Krystallformen bei den phosphor-

sauren Verbindungen der bisher behandelten Oxyde war keine Hoffnung vorhanden, durch sie irgendwelche morphologische Kriterien zur Unterscheidung von Zirkon- und Norerde zu gewinnen. Dagegen besitzen die krystallisirten Oxyde einen gröfseren Reichthum an Formen, unter denen solche mit endlichen Paramaterverhältnissen häufig sind. Ich hatte deshalb die Aussicht, hierdurch Anhaltspunkte zur Unterscheidung jener Erden zu erhalten.

Auf Grund der von Wunder gemachten Erfahrung, dafs phosphorsaures Zinnoxyd durch Zusatz von Borax zur Phosphorsalzperle in krystallisirtes Zinnoxyd übergeführt wird, versuchte ich auch die phosphorsaure Zirkon- und Norerde durch Boraxschmelze zu zersetzen. Die beiden Phosphate wurden getrennt, zu gleichen Quantitäten mit gleichen Mengen von Borax in Platintiegeln gleichzeitig in den Gasschmelzofen gesetzt und zwei Stunden lang einer an Weifsgluth grenzenden Hitze ausgesetzt. Nach Erkaltung und Auflösung der Schmelze war das Zirkonsäurephosphat unverändert geblieben, das Norerdephosphat dagegen war theilweise zersetzt. Der gröfste Antheil liefs zwar noch die unveränderten cubischen Formen erkennen; ein anderer Theil aber erschien in gröfseren unregelmäfsig gestalteten Platten, welche eine aus krystallinischen Wachsthumsformen zusammengesetzte Structur hatten, oder welche sehr regelmäfsige hexagonale Sternbildung zeigten, die in Bezug auf Schönheit mit den Schneesternen wetteiferten. Auch bemerkte man hie und da kleine prismatische Formen, welche der krystallisirten Säure eigen sind.

Der Anblick dieses Gemenges ermuthigte nicht zu weiteren Untersuchungen, für deren Durchführung jede Methode fehlte. Indessen glaube ich diese Erscheinungen nicht auf eine specifische Verschiedenheit von Zirkon- und Norerde zurückführen zu dürfen. Es bleibt immer die Auslegung

möglich, dafs das Norerdephosphat aus einem Gemenge von metaphosphorsaurem und einem mehrbasischen Salze, welches letztere vielleicht amorph, gemengt gewesen sei, und dafs dieses in ein weniger basisches Salz und in Oxyd zerlegt wurde, während solche Verhältnisse bei dem Zirkonerdephosphat nicht obwalteten.

Die krystallisirten Erden wurden durch Zusatz der durch Glühen der Hydrate gewonnenen amorphen zu Boraxschmelze erhalten.

α) *Zirkonsäure.* — Nachdem die Boraxschmelze in verdünnter Schwefelsäure gelöst worden war, hinterblieb ein krystallinischer Rückstand, aus welchem man durch mechanische Aufbereitung sehr schön ausgebildete und verhältnifsmäfsig grofse wasserhelle und flächenreiche Krystalle erhalten konnte. Sie machten auf den ersten Blick den Eindruck rhombischer Schwerspathcombinationen. Deutlich erkennbar waren: ein Hauptprisma, ein der Hauptaxe paralleles Pinakoïd und zwei Domen.

Da an diesen Krystallen das verticale Pinakoïd vorwaltete, so war es möglich, mit dem Mikrogoniometer den Winkel des auf jenem nórmalen Doma's zu messen. Er betrug nahezu 90°. Man könnte jene beschriebene rhombische Combination nach dieser Messung auch als eine Verzerrung der quadratischen $0P.P.\infty P\infty$ auffassen. Das Verhalten der Krystalle im polarisirten Lichte schlofs indessen diese Deutung mit Entschiedenheit aus, da die Substanz derselben in der Richtung normal zu dem Pinakoïd eine ausgezeichnete farbige Polarisation bemerken liefs.

Die beschriebene rhombische Combination ist auch dem Brookit eigenthümlich. Für diesen ist a (Hauptaxe) : b : c = 1,162 : 1 : 1,1883. Für den Winkel des Brachydoma's in der Hauptaxe : $\breve{P}\infty : \breve{P}\infty$ berechnet sich aus den Axen der Winkel von 81°26′, für den des Makrodoma's $\bar{P}\infty : \bar{P}\infty$:

91°18'. Auf Brookit bezogen, würde den Zirkonsäurekrystallen die Combination : $\infty\breve{P}\infty . \infty P . \breve{P}\infty . \breve{P}\infty$ zukommen. Diese Form scheint auch von G. Wunder dargestellt worden zu sein.

Die gröfsten der von mir dargestellten Krystalle besafsen absolute Mafse von $^{12}/_{86}$ MM. Länge und $^{4}/_{86}$ MM. Breite.

Das spec. Gewicht fand ich = 5,42. (Sjögren für Zirkonsäure aus Katapleiit : 5,5. Nordenskiöld für dieselbe aus Zirkon von Expailly : 5,742.)

β) *Norerde.* — Die aus Boraxschmelze gewonnenen und für mikroscopische Beobachtungen aufbereiteten Krystalle der Norerde liefsen ohne Weiteres auffallende Verschiedenheiten von denen der Zirkonerde erkennen. Die absoluten Dimensionen jener waren im Mittel viel geringer, als bei diesen. Sie betrugen etwa $^{1}/_{16}$ ihrer Gröfse. Im Perrot'schen Schmelzofen erhalten waren sie ihrer Form nach absolut unbestimmbar. Vor der Glasbläserflamme nach der in der Einleitung beschriebenen Methode dargestellt, erschienen sie als kurze und dicke quadratische Prismen mit pyramidaler Zuspitzung, ähnlich den Krystallen des Zirkons. Bei verschiedenen Individuen aber waren Flächencomplexe anderer Art zu bemerken, die bei der unvollkommenen Art der Ausbildung der Krystalle sich nicht gut deuten liefsen. Selbst da, wo die Pyramide anscheinend gut ausgebildet war, schienen sie bei benachbarten Krystallen bezüglich der Neigungswinkel ihrer Flächen nicht gleicher Art zu sein. Bei einem Individuum gelang es, die Neigung zweier Polkanten der Pyramide zu messen. Sie betrug annähernd 80° in der Hauptaxe, also 100° in der Basisecke. Daraus würde sich eine Hauptaxe a = 1,19 oder nahezu 1,2 berechnen, während diese für Zirkon und Rutil = 0,64 oder nahezu die Hälfte beträgt. Man könnte demnach versucht sein, die Pyramide der Norerde P = 2P derjenigen zu setzen, welche als

Grundpyramide des Zirkon- und Rutilsystems angesehen wird. Indessen nähert sich der Winkel von 80° auch dem des Brachydoma's am Brookit.

A. E. Nordenskiöld *) stellte Krystalle der aus Katapleiit erhaltenen Zirkonerde dar, welche im Habitus mit diesen Norerdekrystallen übereinstimmen. Auch er fand bezüglich der Deutung ihrer Flächen Schwierigkeiten. „Es scheint auch eine Menge von Pyramidenflächen mit verwickelteren Formen vorzukommen, aber es war mir nicht möglich, sie mit einiger Sicherheit zu bestimmen", sagt er, während von ihm das System übrigens für quadratisch gehalten wird. Für die deutlichste Pyramide fand er P : P in der Basis = 109°48′ und berechnete a = 1,0061, in Folge dessen er die Zirkonpyramide = $^2/_3$ P der Zinnsteinpyramide setzt.

Ich habe mir Mühe gegeben, eine Uebereinstimmung in die Messungen der Polkanten- oder Neigungswinkel der Flächen der Pyramiden zu bringen. Es ist mir das nicht gelungen.

Das spec. Gewicht dieser Norerde bestimmte ich zu 5,52.

Nach dem in den vorhergehenden Beschreibungen dargestellten Sachverhalt bezüglich der morphologischen Verhältnisse von Zirkonsäure und Norerde, könnte man zu der Meinung gelangen, dafs sie einen Unterschied beider Körper bedingten, wenn sie auch, unter übrigens gleichen äufseren Umständen krystallisirt, sich zu einander wie dimorphe Modificationen derselben Substanz verhalten. Indessen beruht auch das auf einer Täuschung, welche erst durch mikroscopische Beobachtungen aufgeklärt wird, die man leicht und sehr unzweideutig an solchen Präparaten anstellen kann, welche man durch Ausspannen einer Haut von Boraxschmelze, in welcher die Zirkon- und Norerdekrystalle suspendirt sind,

*) Pogg. Ann. XXIV, 625 (1861).

in dem Oehre eines Platindrahtes in früher beschriebener Weise erhält.

Die Krystallisationen der Zirkonsäure wie der Norerde treten hier in ganz gleicher Weise auf. Sie sind rechtwinkelige Systeme von Wachsthumsformen, deren Balken von vierseitig prismatischer Form und scheinbarer Rechtwinkeligkeit sich nach drei Richtungen unter 90° verschiedenwerthig verhalten. Oefters beobachtet man solche Balkensysteme von grofser Feinheit und Zierlichkeit der Gliederung; andere, in denen die Glieder zu bedeutenderen Dimensionen angewachsen sind, bis zum einheitlichen krystallinischen Abschlufs eines Individuums, welches dann die Form der grofsen Brookitcombinationen erkennen läfst. Zerstreut zwischen den Wachsthumsformen liegen einzelne kurze dicke Prismen mit pyramidalen Endflächen *), während hier und da lange Balken an einer oder mehreren Stellen zu denselben Formen angeschwollen erscheinen.

Löst man eine Boraxschmelze, welche mit solchen Wachsthumsformen (Krystallgerippen) erfüllt ist, in Säuren auf, und betrachtet das krystallinische Residuum von Neuem, so ist keine Spur jener Gerippe mehr zu erkennen. Sie sind in ihre einzelnen Glieder zerfallen, deren Contact- und Krystallflächen dann allerdings zur Bildung scheinbarer Combinationen Veranlassung geben, die nicht einfach aufgelöst werden können.

Da diese Krystallskelette sich zu rhombischen Brookitformen schliefsen, müssen auch ihre Glieder dem rhombischen System angehören. Bei dem Axenverhältnifs des Brookits a : b : c = 1,162 : 1 : 1,1883 läfst sich bei der Kleinheit der Krystalle die Abweichung der Prismenwinkel

*) An einem solchen wurde der Polkantenwinkel von 80° gemessen.

von 90° unter dem Mikroscop nicht schätzen, wie andererseits bei der prismatischen Ausbildungsweise der Krystalle eine Lage, in der man den Prismenwinkel messen könnte, höchst unwahrscheinlich ist. Alle eben beschriebenen Formen wurden sowohl bei Zirkon- als bei Norerde beobachtet; ein Beweis dafür, dafs dieselben auch durch ihre Krystallform nicht unterscheidbar sind. Uebrigens kommt auch, wenn man die Ungenauigkeit, mit welcher mikrogoniometrische Messungen an kleinen Krystallen ausführbar sind, berücksichtigt, das von mir gefundene Verhältnifs der Hauptaxe zu einer Nebenaxe in der scheinbar quadratischen Pyramide, a : b = 1,19 : 1, dem a : b in der rhombischen Brookitpyramide = 1,16 : 1 nahe genug, um die obige Interpretation der Zirkon- und Norerdekrystallisation thatsächlich zu unterstützen. Der Winkel der gemessenen Polkanten, von nahe 80°, ist auch als der des Brachydoma's, welcher 81°26′ beträgt, für die Brookitform zu deuten.

Gleichzeitig erhellt aber aus diesen Untersuchungen, wie bedenklich es ist, auf Grund weniger mikroscopischer Beobachtungen oder Messungen auf die Isomorphie oder Pleomorphie von Krystallen resp. verschiedener Substanzen oder einer und derselben schliefsen zu wollen.

Nicht nur aus dem bisher beschriebenen Verhalten der Zirkon- und Norerde wird deren Identität immer wahrscheinlicher, sondern auch noch aus dem Verhalten ihrer schwefelsauren Doppelsalze, welches gerade wesentlich zur Unterscheidung der beiden Erden von Svanberg benutzt wurde.

Es ist wahr, dafs die im Zirkon enthaltenen Erden mit schwefelsaurem Kali ein unlösliches Doppelsalz liefern, während ein anderes Doppelsalz in Lösung bleibt. Das lösliche eingedampft bildet bei starker Concentration einen zähen Gummi. Dampft man diesen zur Trockne und schmilzt ihn mit zweifach-schwefelsaurem Kali in der Glühhitze zusammen,

so zerfällt er beim Auflösen in Wasser wieder in ein unlösliches Doppelsalz und in ein lösliches, welches letztere sich wiederum in derselben Weise verhält, wie ersteres u. s. f. Um indessen über Identität oder Nichtidentität beider Substanzen endgültig zu entscheiden, dürfte es gerathen sein, ausgedehntere vergleichende Untersuchungen über die Krystallformen analoger Verbindungen beider Elemente abzuwarten.

c) *Niobsäure.* — A. E. Nordenskiöld *) erhielt aus Boraxschmelze Krystalle von Niobsäure, welche von drei Paaren sich rechtwinkelig schneidender Flächen begrenzt waren, auf das polarisirte Licht wirkten und bei 14° das spec. Gewicht 5,48 und 5,20 besafsen. Er hielt sie für *rhombisch* krystallisirt.

Im Perrot'schen Ofen erhielt ich anfänglich kleine und unvollkommene Krystallisationen der Niobsäure, welche aus vier sich in Einem Punkte kreuzenden Balken von gleicher Länge bestanden und welche wie Feldstühle auf der Unterlage standen. Vor dem Glasbläsertisch entstanden in der Schmelze etwas vollkommenere und erkennbare Krystallisationen. Sie stimmten auffallend mit den trigonalen Wachsthumsformen des Chlorkaliums aus wässerigen Lösungen überein, welche die Balkensysteme erster und zweiter Ordnung entwickelt hatten. Die Balken erster Ordnung sind diejenigen, welche die vier Paare diagonal gegenüberliegender Würfelecken verbinden und in den zuerst erhaltenen Formen allein erschienen, diejenigen zweiter Ordnung, welche den benachbarten Balken parallel, von einem Balken erster Ordnung aus, nach den drei in einer Würfelecke sich schneidenden Kanten laufen. Es entstehen dadurch dreiflügelige

*) Pogg. Ann. XXIV, 626 (1861).

Fiedersysteme an einem Balken, deren Ebenen unter 120° gegeneinander geneigt sind, und in welchen Ebenen die Balken zweiter gegen die erster Ordnung einen Winkel von 70°32′ einschliefsen. Solche Fiedersysteme waren hinreichend grofs zu erhalten, um letzteren Winkel sehr annähernd constatiren zu können.

Bei fortgesetzter Behandlung vor der Glasbläserflamme unter Erhitzung der einen Tiegelhälfte schlossen sich diese Krystallskelette zu sehr regelmäfsig ausgebildeten Würfeln. Die gröfseren von ihnen mafsen in den Kanten etwa $^1/_5$ MM. Sie glänzten lebhaft demantartig, waren unter dem Mikroscop schwach violett gefärbt, aber durchsichtig, im Inneren nicht selten noch die ersten Wachsthumsformen erkennen lassend. Im reflectirten Lichte, in Masse, hatten sie eine licht chokoladebraune Farbe. Nordenskiöld erhielt sie farblos, vielleicht wurde jene Farbe durch eine Spur Eisen bewirkt. Das spec. Gewicht bestimmte ich zu 4,31. Marignac fand für geglühte, aus Kaliumnioboxyfluorid gewonnene Niobsäure 4,37, 4,46, 4,51 bis 4,53. Die Säure Nordenskiöld's war wohl tantalsäurehaltig.

Den Krystallisationserscheinungen nach stehe ich nicht an, die Formen der Niobsäure für *regulär* zu halten. Das optische Verhalten widerspricht dem, denn die Substanz wirkt entschieden auf das polarisirte Licht. Ob das optische Verhalten in diesem Falle für die Entscheidung des Krystallsystems als mafsgebend gehalten werden kann, will ich dahin gestellt sein lassen; denn es ist denkbar, dafs das trigonale Wachsthum der Würfel der Niobsäure Lamellensysteme erzeugt, wie sie bei Chlorkalium in sehr eleganter Weise beobachtet werden können. Diese Lamellensysteme müssen gegen die Unterlage des Krystalls unter 45° geneigt sein und können möglicherweise eine Lamellarpolarisation des

Lichtes bedingen, an welcher die Molecularconstitution der Substanz an sich keinen Antheil hat.

Carlsruhe, 1. Mai 1871.

Ueber normale Valeriansäure;

von *Ad. Lieben* und *A. Rossi* *).

Die normale Valeriansäure wird aus normalem Cyanbutyl durch Kochen mit weingeistigem Kali erhalten. Es ist für diesen Zweck nicht nothwendig, erst das reine Cyanbutyl abzuscheiden, sondern man verfährt am bequemsten in folgender Weise. Das normale Butylchlorür, -bromür oder -jodür, deren Darstellung wir in unserer Abhandlung über normalen Butylalkohol *) beschrieben haben, wird mit mehr als der äquivalenten Menge Cyankalium und mit Alkohol von 85 pC. in Glasröhren eingeschmolzen und durch etwa zwei Tage auf 100 bis 110° erhitzt. Nach dem Oeffnen der Röhren wird die alkoholische Flüssigkeit, welche das Cyanbutyl in Lösung hält, zur Trockne destillirt (hauptsächlich um Jodkalium zu beseitigen), in das Destillat festes Kali eingetragen, und am Rückflufskühler ein bis zwei Tage gekocht, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelt. Der eigenthümliche widrige Geruch des Cyanbutyls verschwindet dabei nicht ganz. Man destillirt dann den Alkohol vollständig ab und giefst auch wohl noch etwas Wasser auf den Rückstand, um wieder abzudestilliren. Das alkoholische Destillat haben wir in der Regel statt gewöhnlichen Alkohols als Zusatz zum Chlorbutyl

*) Diese Annalen CLVIII, 137.

und Cyankalium bei neuen Bereitungen von Valeriansäure verwendet. Es enthält nebst Ammoniak etwas Alkaloïd (Gemenge von Mono-, Di- und Tributylamin), das sich bei Darstellung gröfserer Mengen Valeriansäure leicht als Nebenproduct gewinnen läfst, wie wir bei Besprechung des Butylamins erwähnt haben. Der Destillationsrückstand besteht aus valeriansaurem Kali nebst überschüssigem Aetzkali. Er wurde in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure annähernd neutralisirt, wodurch viel schwefelsaures Kali niederfiel, das auf Leinwand abfiltrirt, ausgepreſst und etwas gewaschen wurde. Die Lösung wurde nun fast bis zur Trockne verdampft und warm mit Schwefelsäure zersetzt, wodurch sich die freie Valeriansäure als ölige Schicht abschied, die abgehoben werden konnte. Aus der unteren wässerigen Schicht konnte durch Destillation noch etwas davon gewonnen werden.

Die Säure wurde noch mit etwas Wasser gewaschen und der Destillation unterworfen, wobei nach Beseitigung der ersten wasserhaltigen Tropfen sogleich ein reines Product, das in dem Temperaturintervall von $1^1/_2{}^0$ vollständig überging, erhalten wurde. Die Analyse des wiederholt destillirten Productes von constantem Siedepunkt gab folgende, der Formel der *Valeriansäure* $C_5H_{10}O_2$ entsprechende Resultate:

0,4148 Grm. gaben 0,8917 CO_2 und 0,3593 H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	58,63	58,82
Wasserstoff	9,62	9,80
Sauerstoff	—	31,38.

Die normale Valeriansäure besitzt einen Geruch, der sich mehr dem der reinen Buttersäure als der gewöhnlichen Valeriansäure nähert. In einem verkorkten Gefäfs auf — 16° abgekühlt, wurde sie nie nicht fest, sondern nur etwas dicklich. 1 CC. Säure vermag bei 16° etwa 0,1 CC. Wasser vollstän-

dig aufzulösen; setzt man mehr Wasser zu, so bildet dieses eine untere Schicht, auf der die Säure schwimmt, bis nach Anwendung von 27 CC. Wasser auf 1 CC. Säure vollständige Lösung eintritt. Für das spec. Gewicht der normalen Valeriansäure bezogen auf Wasser von den gleichen Temperaturen wurden folgende Werthe erhalten :

Temperatur	0°	20°	40°	99°,3 *
Spec. Gewicht	0,9577	0,9415	0,9284	0,9034.

(* Bei der letzten Bestimmung befand sich das Densimeter im Dampf von siedendem Wasser bei auf 0° reducirtem Barometer 740,7 MM., entsprechend 99°,3.)

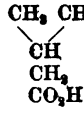
Der Siedepunkt bei dem auf 0° reducirten Barometerstand 736 MM. wurde bei 185° gefunden, wobei die berücksichtigte Correction für den herausragenden Quecksilberfaden 3°,8 betrug. Bei einer (über 200 Grm. betragenden) Partie normaler Valeriansäure einer andern Bereitung, die wir auch für rein halten, die aber nicht analysirt worden war, wurde bei auf 0° reducirtem Barometer 736,8 MM. der corrigirte Siedepunkt 184° gefunden. Man mufs also einstweilen 184 bis 185° bei 736 MM. Druck als Siedepunkt annehmen.

Bekanntlich liegt der Siedepunkt der gewöhnlichen, durch Oxydation von opisch-inactivem Amylalkohol erhaltenen Valeriansäure bei 175°, und diese Säure ist nach den vorliegenden Angaben *) identisch mit der aus Baldrianwurzel bereiteten. Ihre Constitution ergiebt sich einerseits aus dem von Erlenmeyer gelieferten Nachweis, dafs dieselbe Säure durch Zersetzung des aus Gährungsbutylalkohol bereiteten Cyanbutyls **) entsteht, anderseits aus der von Frankland

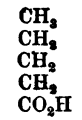
*) Die neueste Angabe darüber rührt von Erlenmeyer her, der speciell die Identität der aus Baldrianwurzel dargestellten Valeriansäure mit der *inactiven* Säure nachgewiesen hat. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1870, 900.

**) Diese Annalen, Suppl.-Bd. V, 339.

und Duppa *) ausgeführten Synthese der Isopropacetsäure, deren Eigenschaften völlig mit denen der aus inactivem Amylalkohol bereiteten Valeriansäure übereinstimmen. Sie wird durch die Formel



ausgedrückt. Die Constitution der aus optisch-activem Amylalkohol bereiteten rechtsdrehenden Valeriansäure, deren Siedepunkt nach Pedler **) bei 170° liegt, ist noch nicht festgestellt. Die hier beschriebene normale Valeriansäure ist ein neuer Körper, der schon durch den höheren Siedepunkt bestimmt von der aus Gährungsamylalkohol bereiteten Säure verschieden ist. Die Art ihrer Gewinnung läfst kaum einen Zweifel darüber, dafs ihr die Formel



zukommt. Schneider ***) giebt an, normale Valeriansäure durch Behandlung eines Gemenges von Jodäthyl und der Beilstein'schen β-Jodpropionsäure mit fein vertheiltem Silber erhalten zu haben, doch beschreibt er ihre Eigenschaften nicht, sondern theilt nur im Allgemeinen mit, dafs sie der gewöhnlichen Valeriansäure vollkommen zu gleichen

*) Diese Annalen CXLV, 78. Frankland und Duppa hielten die von ihnen synthetisch dargestellte Säure für blofs isomer mit der gewöhnlichen Valeriansäure, weil sie von der verbreiteten Meinung ausgingen, dafs letztere die normale Säure sei. Es ist jedoch kein Grund vorhanden, an der Identität der Isopropacetsäure mit der gewöhnlichen inactiven Valeriansäure zu zweifeln.

**) Diese Annalen CXLVII, 246.

***) Zeitschrift für Chemie 1869, 342.

scheine. Danach wäre sie also von der normalen Valeriansäure, die hier beschrieben ist, verschieden. In Untersuchungen dieser Art, wo es sich um Unterscheidung feiner Isomerieen handelt, ist es sehr zu empfehlen, mit erheblichen Mengen zu arbeiten. Zur Erreichung eines zuverlässigen Resultates ist es unerläfslich, die Substanzen vollkommen rein zu erhalten und mit Sorgfalt ihre Eigenschaften zu studiren. Theoretische Schlüsse können offenbar das Experiment nicht ersetzen.

Wir haben mit der normalen Valeriansäure noch die folgenden Salze dargestellt, lediglich um dadurch Anhaltspunkte für die Vergleichung von Valeriansäuren verschiedenen Ursprungs zu gewinnen.

Natriumvalerat, durch Sättigen der freien Säure mit Natriumcarbonat bereitet, ist ein weifses, aufserordentlich leicht lösliches Salz, das wir nicht in Krystallen erhalten haben. Die in der Wärme gesättigte Lösung wird beim Erkalten so dick und gelatinartig, dafs man das Gefäfs umkehren kann, ohne dafs sein Inhalt ausfliefst.

Baryumvalerat wurde durch Sättigen der freien Säure mit Baryumcarbonat, zuletzt mit Aetzbaryt und Entfernung des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure dargestellt. Es ist in der Hitze löslicher als in der Kälte, so dafs die heifs gesättigte Lösung beim Abkühlen einen in kleinen Blättchen anschiefsenden dicken Krystallbrei liefert. Das lufttrockene Salz, wie es durch Verdunstung der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur und längeres Stehen der Krystalle an der Luft erhalten wird, ist neutral und wasserfrei. Es verliert beim Erhitzen auf 110° nur eine Spur von seinem Gewicht.

0,3068 Grm. des bei 110° getrockneten Salzes gaben beim Glühen 0,1783 $BaCO_3$, entsprechend 40,41 pC. Baryum.

0,3911 Grm. des bei 115° getrockneten Baryumsalzes einer anderen Bereitung lieferten beim Glühen 0,2272 $BaCO_3$, woraus man einen Gehalt von 40,4 pC. Baryum berechnet.

Die Theorie fordert für $Ba(C_5H_9O_2)_2$ 40,41 pC. Baryum.

Zur Bestimmung der Löslichkeit wurde eine Partie des Salzes mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Wasser in ein Kölbchen gebracht, das in ein gröfseres Wasserbehältnifs von constanter Temperatur 10° gestellt und unter zeitweisem Umschütteln durch mehrere Tage sich selbst überlassen wurde.

7,1434 Grm. der gesättigten Lösung im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet hinterliefsen 1,2077 wasserfreies, bei 105 bis 110° getrocknetes Baryumsalz.

Demnach enthalten 100 Theile einer bei 10° gesättigten Lösung 16,906 Theile Baryumvalerat.

Calciumvalerat wurde durch Sättigen der freien Säure mit Kalkmilch dargestellt. Das durch Verdunsten der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur in kleinen fettglänzenden Blättchen, ähnlich dem Baryumsalz, auskrystallisirte Calciumsalz enthält 1 Molecul Krystallwasser, welches es schon bei 100°, rascher bei etwas höherer Temperatur verliert. Das wasserfreie Salz zieht an der Luft Wasser an.

0,5298 Grm. des bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirten, sorgfältig zwischen Papier ausgepreſsten Salzes verloren beim Erhitzen auf 100°, zuletzt auf 118° 0,0361 an Gewicht und lieferten 0,2778 $CaSO^4$. Demnach wurden gefunden 6,81 pC. Wasser und 15,42 pC. Calcium.

Die Theorie fordert für $Ca(C_5H_9O_2)_2 + H_2O$ 6,92 pC. Wasser und 15,39 pC. Calcium.

Die Lösung des Calciumvalerats zeigt ein dem Calciumbutyrat sehr ähnliches Verhalten. Die kalt gesättigte Lösung nämlich scheidet beim Erhitzen reichlich glänzende Krystallblättchen ab, die sich beim Erkalten zum grofsen Theil, wenn auch nicht vollständig, wieder auflösen. Andererseits giebt eine heifs gesättigte Lösung beim Abkühlen einen reichlichen krystallinischen Niederschlag, der sich jedoch, wenn die Temperatur auf die gewöhnliche herabsinkt, zum grofsen Theil wieder auflöst. Demnach scheint das Calciumvalerat ein Unlöslichkeitsmaximum bei etwa 70° zu haben. Um diese Erscheinungen besser

verfolgen zu können und zugleich unabhängig von einer eventuellen Aenderung in der Zusammensetzung der Flüssigkeit durch theilweise Zerlegung des Salzes und Abdunsten von Valeriansäure zu sein, haben wir einerseits heifs, andererseits kalt gesättigte Lösung in Glasröhren eingeschmolzen. Die heifs gesättigte Lösung gab beim Abkühlen eine Salzausscheidung, die zwischen 60 und 80° am bedeutendsten war und sich bei gewöhnlicher Temperatur gröfstentheils, doch nicht vollständig, wieder auflöste. Bei abermaligem Erwärmen im zugeschmolzenen Glasrohr trat wieder eine Abscheidung ein, die an Menge abnahm, als auf 100° erhitzt wurde; doch konnte weder in der Hitze noch in der Kälte vollständige Auflösung mehr erzielt werden. Ganz dieselben Erscheinungen konnte man an dem zugeschmolzenen Rohr, das die kalt gesättigte Lösung enthielt, beobachten. Zwischen 60 und 80° trat die relativ reichlichste Krystallabscheidung ein, die sowohl bei stärkerem Erhitzen als beim Erkalten abnahm; aber weder in der Hitze noch in der Kälte konnte mehr vollständige Auflösung erreicht werden. Vermuthlich bildet sich beim Erhitzen durch theilweise Zersetzung des neutralen Salzes etwas eines schwer löslichen basischen Salzes, das, wie man aus den Versuchen mit den zugeschmolzenen Röhren schliefsen kann, auch durch Berührung mit der in Freiheit gesetzten Säure nicht mehr in neutrales zurückverwandelt wird. Diese Erklärung ist um so wahrscheinlicher, als wir eine sehr ausgesprochene Tendenz zur Bildung schwer löslicher basischer Salze bei den neutralen Valeraten der schweren Metalle angetroffen haben.

Die Bestimmung der Löslichkeit wurde ganz in derselben Weise wie beim Baryumsalz vorgenommen, nur liefsen wir diefsmal das Wasser und das Salz eine noch längere Zeit (18 Tage) mit einander in Berührung, wobei freilich die Temperatur nicht ganz constant erhalten werden konnte. Sie

stieg im Laufe dieser Zeit von 18 auf 20°,9. Die lange Digestion schien uns insofern zweckmäfsig zu sein, als das Calciumsalz, wie übrigens fast alle Salze dieser Säure, von Wasser wenig benetzt wird und sich daher nur sehr langsam löst.

9,895 Grm. der gesättigten Lösung, bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet, hinterliefsen 0,7996 des bei 100° getrockneten Salzrückstandes.

Demnach enthalten 100 Theile einer bei circa 20° gesättigten Lösung 8,0809 Theile wasserfreies Calciumvalerat.

Manganvalerat wurde durch Sättigen der Säure mit Manganoxydulhydrat bereitet. Die nur schwach rosenroth gefärbte Lösung wurde bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet und die erhaltenen Krystalle nochmals umkrystallisirt, wobei wie früher jede Erwärmung vermieden wurde. Das in kleinen Krystallen erhaltene Salz wurde zwischen Papier ausgepreſst, fein gepulvert, nochmals ausgepreſst und dann der Analyse unterworfen.

0,4092 Grm. hinterliefsen bei 100° 0,3845 trockenes Salz, das bei sechsstündigem Erhitzen auf 116 bis 120° nichts mehr an Gewicht verlor. Der Wasserverlust entspricht 6,03 pC. Aus der Formel $Mn(C_5H_9O_2)_2 + H_2O$ berechnen sich 6,54 pC. Krystallwasser. (Möglicherweise hatte das Salz, bevor er erhitzt wurde, schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas Wasser verloren.)

0,3845 Grm. des bei 100 bis 120° getrockneten Salzes hinterliefsen bei erst sehr langsamem Erhitzen, dann starkem Glühen, Behandlung mit Salpetersäure und nochmaligem starkem Glühen 0,1155 Mn_3O_4. Daraus berechnet man einen Gehalt von 21,64 pC. Mangan. Die Theorie erfordert für das neutrale wasserfreie Salz $Mn(C_5H_9O_2)_2$ 21,4 pC. Mangan.

Das Manganvalerat ist in der Kälte viel löslicher als in der Wärme, daher eine nicht einmal gesättigte Lösung beim Erhitzen einen Mangansalzniederschlag abscheidet, der sich, wenn das Erhitzen nur sehr kurz gedauert hat, beim Abkühlen wieder auflöst, bei längerer Dauer des Erhitzens nur

theilweise wieder in Lösung geht (wohl indem sich basisches Salz bildet). Die Zersetzung beim Erwärmen tritt namentlich bei verdünnten Lösungen sehr rasch ein, so dafs diese nicht mit Anwendung von Wärme concentrirt werden können; das abgeschiedene weifse basische Salz wird in diesem Falle rasch braun, indem es sich in Manganoxyd verwandelt.

Kupfervalerat. Es ist diefs ein schwer lösliches Salz, das von Wasser noch weniger benetzt wird als die vorhergehenden Salze. Man bereitet es durch Fällung von schwefelsaurem Kupfer mit valeriansaurem Natrium. Der blaugrüne krystallinische Niederschlag von Kupfervalerat wird mit successiver Anwendung von kleinen Mengen Wasser ausgewaschen. Durch Digestion mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur brachten wir einen Theil des so erhaltenen Salzes in Lösung und liefsen die blaue Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum über Schwefelsäure verdunsten. Wir erhielten auf diese Weise kleine dunkelgrüne Krystalle, die unter dem Mikroscope sich als Gruppen von unten zusammengewachsenen prismatischen Nadeln zeigten. In Pulver zerrieben nimmt das Salz eine hellere, mehr bläuliche Farbe an. Es besteht aus wasserfreiem neutralem Kupfervalerat, wie die folgende Analyse zeigt.

0,4315 Grm. des wiederholt zwischen Papier ausgepreſsten Salzes verloren bei 100° nichts von ihrem Gewicht; nach Behandlung mit Salpetersäure und Glühen hinterblieben 0,1297 CuO. Das Salz enthält daher 24 pC. Kupfer. Die Theorie verlangt 23,89 pC. für $Cu(C_5H_9O_2)_2$.

Auch dieses Salz ist in der Hitze schwerer löslich als in der Kälte und seine Lösungen trüben sich beim Erwärmen, wobei zugleich immer etwas basisches Salz entsteht, das sich beim Abkühlen nicht mehr auflöst. Beim Abdampfen in der Wärme erhält man einen Rückstand, der vorzugsweise aus himmelblauem basischem Salz besteht. Beim Kochen namentlich verdünnter Lösungen, oder bei Erwärmung der Lösungen

von basischem Salz scheidet sich leicht Kupferoxyd aus, während Valeriansäure mit den Wasserdämpfen weggeht. Wir haben sogar einigen Grund zu glauben, dafs schon bei gewöhnlicher Temperatur das neutrale Kupfervalerat von Wasser beim Auflösen theilweise zersetzt wird, so dafs etwas basisches Salz im ungelösten Rückstand bleibt, während freie Säure neben dem neutralen Salz sich auflöst.

Zinkvalerat wurde durch Sättigen der freien Säure mit Zinkhydrat bereitet und durch Abdunsten der Lösung im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur in Form dünner, glänzender, durchsichtiger Krystallblättchen, die sich fettig anfühlen, erhalten. Die zwischen Papier ausgepreſsten, dann über Schwefelsäure gestandenen Krystalle erwiesen sich als wasserfreies neutrales Salz. Sie verloren bei 100° nichts von ihrem Gewicht.

0,417 Grm. lieferten 0,128 ZnO, entsprechend einem Gehalt von 24,64 pC. Zink. Die Formel $Zn(C_5H_9O_2)_2$ verlangt 24,4 pC. Zink.

Die Lösung auch dieses Salzes trübt sich beim Erwärmen und der Niederschlag verschwindet grofsentheils wieder beim Erkalten. Die Bestimmung der Löslichkeit wurde diesmal in der Weise ausgeführt, dafs man bei gewöhnlicher Temperatur eine Lösung von Zinkvalerat im Vacuum über Schwefelsäure bis zur reichlichen Abscheidung von Krystallen verdunsten liefs und dann an einem Theil der überstehenden gesättigten Lösung den Salzgehalt bestimmte.

100 Theile der bei 24 bis 25° gesättigten Lösung enthielten 2,54 Theile Zinkvalerat.

Wenn man das vorstehend über einige Salze der normalen Valeriansäure Mitgetheilte mit den vorliegenden Angaben über Salze der gewöhnlichen Valeriansäure vergleicht, so zeigen sich ziemlich erhebliche Unterschiede. So wird

das Baryumsalz der gewöhnlichen Valeriansäure von Einigen als unkrystallisirbar beschrieben, nach Anderen krystallisirt es mit 2 Moleculen Krystallwasser, während das normale Baryumvalerat in wasserfreien Krystallen erhalten wurde; auch wäre das gewöhnliche Salz viel löslicher als das von uns erhaltene. Das gewöhnliche Kupfervalerat wird von Trommsdorff als leicht löslich bezeichnet, während das normale Salz schwer löslich ist; das Zinksalz der gewöhnlichen Valeriansäure (aus Amylalkohol oder auch aus Baldrianwurzel) zersetzt sich nach Stalmann *) schon bei 80°, was bei dem unsrigen nicht der Fall war, u. s. w.

Wir legen jedoch vorläufig nur einen untergeordneten Werth auf diese Verschiedenheiten, weil die Angaben über die Salze der gewöhnlichen Valeriansäure uns einer Revision sehr bedürftig scheinen. So findet sich z. B. blofs für das Zinksalz eine Angabe, dafs seine Lösung sich beim Erwärmen trübt, während es nicht unwahrscheinlich ist, dafs diese so augenfällige Eigenthümlichkeit, der wir bei den meisten Salzen der normalen Valeriansäure begegnet sind, eben so wie auch die Tendenz zur Bildung schwer löslicher basischer Salze, bei etwas eingehenderem Studium als dem bisherigen, auch bei den Salzen der gewöhnlichen Säure angetroffen werden dürfte. So haben wir z. B. beim Calciumsalz der gewöhnlichen Valeriansäure gefunden, dafs seine kalt gesättigte Lösung beim Erhitzen einen Niederschlag giebt.

Es war unsere Absicht, an die vorstehende Arbeit eine vergleichende Untersuchung der bereits bekannten Valeriansäuren verschiedenen Ursprungs (aus activem und inactivem Amylalkohol, aus Baldrianwurzel, aus Fetten u. s. w.) anzuschliefsen. Wir sind jedoch von der bereits angefangenen

*) Diese Annalen CXLVII, 132.

Untersuchung wieder abgestanden, nachdem uns Erlenmeyer mitgetheilt hat, dafs er mit Versuchen in derselben Richtung beschäftigt ist. Wir wollen daher nur erwähnen, dafs übereinstimmend mit den alten Angaben von Dumas und Stas *) und mit den neueren von Stalmann **), eine durch Oxydation aus Gährungsamylalkohol bereitete Valeriansäure uns ein syrupartiges Baryumsalz geliefert hat, das auch bei sehr langem Stehen nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Dieselbe Säure gab ein Calciumsalz, dessen Lösung beim Verdunsten im Vacuum, statt zu krystallisiren, sich mit einer durchsichtigen colloïdalen Haut bedeckte, aber an die Luft gebracht alsbald zu einer Krystallmasse erstarrte. Der Amylalkohol, der zur Bereitung der Säure gedient hatte, zeigte nur eine sehr schwach drehende Wirkung auf das polarisirte Licht. Wenn demnach, wie Erlenmeyer ***) jüngst angegeben hat, die Säure aus inactivem Amylalkohol ein leicht krystallisirendes, die aus activem Amylalkohol ein gummiartiges Baryumsalz liefert, so scheint es, dafs schon die Gegenwart einer geringen Menge activer Säure genügt, um die Krystallisation des Baryumsalzes der inactiven Säure zu verhindern.

---

*) Ann. chim. phys. [2] LXXIII, 134.

**) Diese Annalen CXLVII, 130.

***) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1870, 900.

Ueber normalen Amylalkohol und Capronsäure;

von *Denselben.*

Wir haben in vorhergehenden Abhandlungen beschrieben, wie wir aus Gährungsbuttersäure normalen Butylalkohol und aus diesem normale Valeriansäure bereitet haben. Letztere Säure diente uns als Ausgangspunkt für die Gewinnung des normalen Amylalkohols. Der normale valeriansaure Kalk wurde nämlich mit ameisensaurem Kalk innig gemengt in kleinen Portionen, zu 10 Grm. des Gemenges, der trockenen Destillation unterworfen, genau in der Weise, wie wir gelegentlich des normalen Butylalkohols angegeben haben. Das Destillat bestand reichlich zur Hälfte aus *Valeraldehyd*, der bei circa 102° siedet und durch fractionirte Destillation von den höher siedenden empyreumatischen Substanzen getrennt wurde. Er erfordert einen sehr beträchtlichen Ueberschufs von Wasser zur Auflösung, besitzt einen dem gewöhnlichen Valeral ziemlich ähnlichen Geruch und giebt mit Natriumbisulfit unter starker Erwärmung eine krystallinische Verbindung.

Zur Umwandlung in den entsprechenden Alkohol wurde der Aldehyd in 30 Theile Wasser eingetragen, die zur Lösung nicht ausreichten, und mit Natriumamalgam und Schwefelsäure in der Weise behandelt, wie wir früher bei Darstellung des normalen Butylalkohols beschrieben haben. Der rohe Amylalkohol wurde mittelst Kalk getrocknet und durch fractionirte Destillation gereinigt; die Ausbeute war sehr befriedigend.

*) Eine kurze Mittheilung unserer Resultate findet sich in den Compt. rend. LXXI, 369 (1870).

Amylalkohol. — Durch Digestion und Destillation über Kalk, dann Baryt, schliefslich Natrium wurde der Alkohol vollständig von Wasser befreit. Seine Analyse führte zur Formel $C_5H_{12}O$.

0,2226 Grm. gaben 0,5585 CO_2 und 0,278 H_2O.

In 100 Theilen :

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	68,42	68,18
Wasserstoff	13,88	13,64
Sauerstoff	—	18,18.

Der normale Amylalkohol ist eine wasserhelle Flüssigkeit, deren Geruch mit dem des Gährungsamylalkohols Aehnlichkeit hat. Sein Siedepunkt wurde in zwei Bestimmungen (wobei in einer die ganze Thermometercolonne im Dampf war, in der anderen die Correction für den herausragenden Quecksilberfaden 1,7° betrug) bei 137° gefunden unter dem auf 0° reducirten Barometerstand 740 MM. Er liegt also erheblich höher als der des isomeren Gährungsamylalkohols.

Die Bestimmung des spec. Gewichts bezogen auf Wasser von den gleichen Temperaturen ergab :

Temperatur	0°	20°	40°	99,15° *
Spec. Gewicht	0,8296	0,8168	0,8065	0,7835.

(* Das Densimeter befand sich im Dampf von siedendem Wasser bei auf 0° reducirtem Barometerstand 737,3 MM., d. i. bei 99,15°.)

Bei der Oxydation giebt der normale Amylalkohol Valeriansäure. Eine gesättigte Lösung von Kaliumbichromat und Schwefelsäure, die mit etwas Amylalkohol in eine Röhre eingeschmolzen wurde, wirkte schon bei gewöhnlicher Temperatur unter starker Erwärmung ein. Die Reaction wurde durch Erhitzen auf 85° vervollständigt. Als dann die Röhre geöffnet, ihr Inhalt abdestillirt und das saure Destillat mit kohlensaurem Silber gesättigt wurde, erhielt man ein weifses krystallinisches Salz, das durch die Analyse als Silbervalerat erkannt wurde.

0,1683 Grm. des trockenen Silbersalzes gaben bei sehr langsamem Erhitzen und Glühen 0,087 Silberrückstand, entsprechend 51,69 pC. Silber. Die Theorie verlangt für $AgC_5H_9O_2$ 51,67 pC.

Dafs die durch Oxydation aus normalem Amylalkohol erhaltene Valeriansäure die normale Säure ist (dieselbe, aus der der normale Alkohol bereitet wurde), haben wir nicht durch besondere Versuche festgestellt, halten es aber mit Rücksicht auf die bei den anderen normalen Alkoholen von uns gemachten Erfahrungen für unzweifelhaft.

Amylchlorür. — Für Darstellung des Chlorürs wurde der normale Amylalkohol mit gasförmiger Chlorwasserstoffsäure gesättigt und unter Zusatz von rauchender wässeriger Chlorwasserstoffsäure in zugeschmolzenen Glasröhren durch zwei Tage erst auf 80°, dann allmälig ansteigend bis 110° erhitzt. Die in den Glasröhren entstandenen zwei Schichten, die dann ihr gegenseitiges Volumverhältnifs nicht mehr änderten, wurden hierauf getrennt, das Product erst mit rauchender Salzsäure zur Entfernung von etwa noch darin enthaltenem Amylalkohol, dann mit alkalischem und reinem Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und durch fractionirte Destillation alsbald rein erhalten. Die Analyse führte zur Formel des Amylchlorürs $C_5H_{11}Cl$.

0,29 Grm. gaben 0,5965 CO_2 und 0,271 H_2O.

In 100 Theilen :

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	56,10	56,33
Wasserstoff	10,38	10,33
Chlor	—	33,34.

Das Amylchlorür siedet bei 106,6° unter dem auf 0° reducirten Druck 739,8 MM. (das Thermometer ganz im Dampf).

Für das spec. Gewicht bezogen auf Wasser von gleichen Temperaturen wurde gefunden :

Temperatur	0°	20°	40°
Spec. Gewicht	0,9013	0,8834	0,868.

Amylbromür. — Dasselbe wurde eben so wie das Chlorür durch Sättigen des normalen Amylalkohols mit gasförmiger Bromwasserstoffsäure und Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren unter Zusatz von rauchender wässeriger Säure dargestellt. Die folgende Analyse zeigt, dafs das erhaltene, zuletzt durch Destillation gereinigte Product reines Amylbromür $C_5H_{11}Br$ war.

0,3285 Grm. gaben 0,479 CO_2 und 0,22 H_2O.

In 100 Theilen :

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	39,76	39,73
Wasserstoff	7,44	7,28
Brom	—	52,99.

Der Siedepunkt des Bromürs liegt bei 128,7° bei dem auf 0° reducirten Barometerstand 739,4 MM., wobei die für den herausragenden Quecksilberfaden berücksichtigte Correction 1,15° betrug.

Für das spec. Gewicht bezogen auf Wasser von gleichen Temperaturen wurden folgende Werthe erhalten :

Temperatur	0°	20°	40°
Spec. Gewicht	1,246	1,2234	1,2044.

Amyljodür. — Das Jodür wurde aus Amylchlorür mit Anwendung der von einem von uns angegebenen Methode zur Verwandlung der Chlorüre in Jodüre *) dargestellt. Die Analyse des gewaschenen, getrockneten und durch fractionirte Destillation gereinigten Productes gab Zahlen, die mit der Formel des Amyljodürs $C_5H_{11}J$ übereinstimmen.

0,3747 Grm. gaben 0,4185 CO_2 und 0,1895 H_2O.

In 100 Theilen :

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	30,46	30,30
Wasserstoff	5,62	5,55
Jod	—	64,15.

*) Sitzungsber. der Wiener Academie LVIII (1868).

Der Siedepunkt unter dem auf 0° reducirten Barometerstand 739,3 MM. wurde bei 155,4° gefunden, wobei die berücksichtigte Correction für den herausragenden Quecksilberfaden 2,3° ausmachte.

Die Bestimmung des spec. Gewichtes bezogen auf Wasser von gleichen Temperaturen gab folgende Resultate :

Temperatur	0°	20°	40°
Spec. Gewicht	1,5435	1,5174	1,4961.

Amylacetat. — Normales Jodamyl wurde mit essigsaurem Silber, das mit Eisessig angefeuchtet war, in einen durch Eis gekühlten Kolben eingetragen, der mit einem Rückflufskühler verbunden wurde. Nach einiger Zeit trat schon bei gewöhnlicher Temperatur beim Umschütteln heftige Reaction unter Erwärmung ein. Um der Vollständigkeit der Reaction sicher zu sein, erhitzte man noch den Kolben und unterhielt seinen Inhalt durch mehrere Stunden in mäfsigem Sieden; dann wurde abdestillirt, das Destillat mit Kali neutralisirt, die dadurch abgeschiedene Schicht gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Aus 29 Grm. Amyljodür wurden 18 Grm. Acetat (statt der berechneten Menge 19 Grm.) erhalten. Das durch fractionirte Destillation alsbald rein erhaltene Product gab bei der Analyse Zahlen, die mit der Formel $C_5H_{11}.C_2H_3O_2$ übereinstimmen.

0,2955 Grm. gaben 0,6975 CO_2 und 0,285 H_2O.

In 100 Theilen :

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	64,37	64,61
Wasserstoff	10,72	10,77
Sauerstoff	—	24,62.

Das normale Amylacetat siedet bei 148,4° unter dem auf 0° reducirten Druck 737 MM. (wobei die Correction für den herausragenden Quecksilberfaden 0,75° betrug).

Für das spec. Gewicht bezogen auf Wasser von gleichen Temperaturen wurde gefunden :

Temperatur	0°	20°	40°
Spec. Gewicht	0,8963	0,8792	0,8645.

Normale Capronsäure.

Wir haben uns theils des normalen Amylbromürs, theils auch des Jodürs bedient, um das Cyanür und daraus weiter die normale Capronsäure darzustellen. Zu diesem Zwecke wurde das Bromür oder Jodür mit überschüssigem Cyankalium und mit Alkohol von 85 pC. in zugeschmolzenen Röhren durch zwei Tage auf 105° erhitzt. Die alkoholische Lösung wurde dann von dem festen Rückstand, der noch ausgepreſst und etwas mit Alkohol gewaschen wurde, abgegossen und zur Trockne destillirt. In das Destillat trug man festes Kali ein und liefs am Rückflufskühler so lange kochen, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelte; hierauf wurde der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit Wasser und Schwefelsäure bis nahezu zur Neutralisation versetzt. Das ausgeschiedene schwefelsaure Kalium wurde abfiltrirt, ausgepreſst und etwas gewaschen, das schwach alkalische Filtrat zur Trockne gedampft und mittelst Schwefelsäure zersetzt. Dadurch schied sich die normale Capronsäure als ölige Schicht ab, die mit etwas Wasser gewaschen und der Destillation unterworfen wurde, wobei sie sich als reines Product von sehr annähernd constantem Siedepunkt erwies. Die Analyse führte zur Formel $C_6H_{12}O_2$.

0,2474 Grm. gaben 0,5625 CO_2 und 0,229 H_2O.

In 100 Theilen :

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	62,01	62,07
Wasserstoff	10,28	10,34
Sauerstoff	—	27,59.

Die normale Capronsäure ist eine wasserhelle, mit Wasser nicht mischbare, scharf sauer schmeckende Flüssigkeit, deren Geruch schwächer und minder unangenehm ist als der der gewöhnlichen Capronsäure. Ihr Siedepunkt wurde unter dem auf 0° reducirten Druck 738,5 MM. bei 204,5 bis 205°

gefunden *), wobei die berücksichtigte Correction für den herausragenden Quecksilberfaden 5,8° betrug.

Die Bestimmung des spec. Gewichts bezogen auf Wasser bei gleichen Temperaturen ergab :

Temperatur	0°	20°	40°	99,1° *
Spec. Gewicht	0,9449	0,9294	0,9172	0,8947.

(* Das Densimeter befand sich im Dampf von siedendem Wasser bei dem auf 0° reducirten Barometerstand 736,6 MM., entsprechend einer Temperatur von 99,1°.)

Wir beabsichtigen noch Salze und Aetherarten dieser Säure darzustellen.

Die Constitution des hier beschriebenen Amylalkohols ergiebt sich aus seiner Bereitungsweise mit einem so hohen Grade von Wahrscheinlichkeit, dafs man nicht anstehen kann, in ihm den bisher unbekannten normalen primären Amylalkohol, dem die rationelle Formel

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CH_2 . OH \end{matrix}$$

zukommt, zu erkennen. Der Schlufs ist um so zuverlässiger, als unsere früheren Untersuchungen über den normalen

---

*) Leider konnte diese Bestimmung nicht mit demselben Thermometer ausgeführt werden, mit dem alle übrigen in dieser und den vorhergehenden Abhandlungen (über normalen Butylalkohol und Valeriansäure) mitgetheilten Siedepunkte bestimmt worden waren. Doch wurde ein calibrirtes Thermometer in Anwendung gebracht und ist die obige Angabe aus der Calibrationstabelle und für Verschiebung der Fundamentalpunkte corrigirt.

Eine mit demselben Thermometer vorgenommene Siedepunktsbestimmung von Capronsäure, die aus gewöhnlichem Amylalkohol resp. Cyanamyl dargestellt worden war und die auf ihr optisches Verhalten geprüft ein sehr schwaches Drehungsvermögen zeigte, ergab 199,7° unter dem auf 0° reducirten Druck 732 MM., wobei die Correction für den herausragenden Quecksilberfaden 4,5° ausmachte.

Butyl- und den normalen Propylalkohol uns gezeigt haben, dafs bei der angewandten Darstellungsweise eine Umlagerung der Atome nicht eintritt, man also von der normalen Säure ausgehend zum normalen Aldehyd und Alkohol gelangt. Der Schlufs wird ferner bestätigt durch die Eigenschaften des beschriebenen Amylalkohols, welche denen entsprechen, die man bei dem normalen Alkohol erwarten kann. In dieser Beziehung ist namentlich hervorzuheben, dafs die Siedepunkte sowohl des Aldehyds wie des Alkohols und seiner Derivate höher sind als die an sämmtlichen bisher bekannten isomeren Verbindungen beobachteten, insbesondere dafs sie durchgehends höher sind als die Siedepunkte der entsprechenden aus Gährungsamylalkohol bereiteten Verbindungen, mit denen die hier beschriebenen sonst grofse Aehnlichkeit haben.

Bekanntlich pflegt der durch Gährung erhaltene Amylalkohol ein Gemenge von zwei isomeren Modificationen, einer optisch-activen und einer inactiven zu sein, von denen vorläufig nicht mit Sicherheit festgestellt ist, ob sie sich blofs durch ihr verschiedenes Verhalten gegen polarisirtes Licht, oder auch durch verschiedene chemische Constitution unterscheiden. Das Letztere ist wahrscheinlich. Die Constitution des inactiven Gährungsamylalkohols läfst sich namentlich aus der durch Erlenmeyer und durch Frankland und Duppa festgestellten Constitution der ihm entsprechenden Valeriansäure erschliefsen; für die des activen, wofern sie überhaupt eine andere ist, mangelt es uns vorläufig an sicheren Anhaltspunkten.

Nach Schorlemmer ist der aus C_5H_{12} (aus Petroleum) dargestellte Amylalkohol identisch mit dem aus Fuselöl *).

*) Diese Beobachtung, aus der für den Amylwasserstoff des Steinöls die rationelle Formel $\begin{matrix} CH(CH_3)_2 \\ CH_2 \\ CH_3 \end{matrix}$ folgt, macht es einigermafsen

Aufserdem kennt man an isomeren Alkoholen noch das Amylenhydrat und das Aethylallylhydrat von Wurtz, das aus Methylbutyryl von Friedel dargestellte Methylpropylcarbinol, von dem, wie schon Friedel vermuthungsweise ausgesprochen hat, man es für wahrscheinlich halten darf, dafs es mit Aethylallylhydrat identisch ist, endlich das Aethyldimethylcarbinol von Popoff. Die Constitution der angeführten bisher bekannten isomeren Amylalkohole läfst sich mit grofser Wahrscheinlichkeit durch folgende rationelle Formeln ausdrücken:

primär		secundär		tertiär
CH_3 CH_2 CH_2 CH_2 $CH_2.OH$	$CH_3\ CH_3$ \ / CH CH_2 $CH_2.OH$	CH_3 CH_2 CH_2 $CH.OH$ CH_3	$CH_3\ CH_3$ \ / CH $CH.OH$ CH_3	CH_3 $CH_3\ CH_3$ \ / C.OH CH_3
Normaler Amylalkohol	Optisch-inactiver Gährungsamylalkohol	Propylmethylcarbinol; Aethylallylhydrat	Pseudopropylmethylcarbinol; Amylenhydrat	Aethyldimethylcarbinol
sied. b. 137°	129-132°	120-123°	104-108°	98,5-102°

Man sieht, dafs ähnlich wie bei den isomeren Butylalkoholen die Siedepunkte vom tertiären zu dem normalen primären Alkohol, der den höchsten Siedepunkt hat, steigen. Zur vollständigen Kenntnifs der isomeren Amylalkohole, die uns heute die Theorie voraussehen läfst, fehlen noch zwei primäre und ein secundärer Alkohol.

Die Constitution der oben beschriebenen Capronsäure ergiebt sich mit Sicherheit aus der des Amylalkohols, der zu ihrer Bereitung gedient hat, und wenn dieser, wie wir nicht zweifeln, der normale Alkohol ist, so folgt, dafs die daraus

---

wahrscheinlich, dafs auch die höheren Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} des Steinöls die Gruppe $CH(CH_3)_2$ enthalten, und dafs sie demnach gar keine normalen Alkohole liefern können.

dargestellte Säure normale Capronsäure ist, der die Formel $CH_3 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CO_2H$ zukommt.

Synthese des normalen Propylalkohols mittelst Aethylalkohols;

von *A. Rossi* *).

Die Methode, deren ich mich bediente, um von dem Aethylalkohol zum Propylalkohol zu gelangen, ist die nämliche, welche mir **) früher gestattete den Capronalkohol darzustellen, und welche neuerdings Lieben und mir ***) den bis dahin unbekannten normalen Butylalkohol geliefert hat. Aethylalkohol wurde nacheinander in Aethylcyanür †) und Propionsäure umgewandelt, diese sodann nach der Methode von Piria und von Limpricht durch Destillation eines innigen Gemisches von propionsaurem und ameisensaurem Kalk in Propylaldehyd übergeführt; ich erhielt endlich den Propylalkohol durch Einwirkung nascenten Wasserstoffs auf den Aldehyd.

Der *Propionaldehyd* ist eine klare, leicht bewegliche Flüssigkeit, von erstickendem Geruch, in Wasser löslich, jedoch nicht in jedem Verhältnifs. Die Analyse ergab seine Zusammensetzung entsprechend der Formel C_3H_6O. Siede-

---

*) Aus Compt. rend. LXX, 129; gekürzte Uebersetzung.

**) Ann. chim. phys. [3] XL, 110.

***) Diese Annalen CLVIII, 137.

†) Zur Darstellung von Aethylcyanür wurde gepulvertes Cyankalium mit Aethylchlorür, das in seinem dreifachen Gewicht Alkohol von 85° gelöst war, in zugeschmolzenen Röhren auf 100 bis 105° erhitzt.

punkt 49°,5 bei 740 MM. Druck; spec. Gewicht 0,804 bei 17°. Er oxydirt sich leicht an der Luft und reducirt ammoniakalische Silberlösung unter Erzeugung eines Silberspiegels.

Mit einer concentrirten Lösung von Natronbisulfit geschüttelt löst sich der Propionaldehyd unter bemerklicher Wärmeentwickelung; die Lösung setzt jedoch keine Krystalle ab, selbst wenn man sie durch eine Kältemischung abkühlt. Beim Erhitzen mit Kali erleidet der Propionaldehyd eine tiefgreifende Veränderung, er wird klebrig, ohne jedoch eigentlich zu verharzen.

Propylalkohol. Die Umwandlung des Propionaldehyds in Propylalkohol gelingt am Besten genau in der gleichen Weise, wie wir, Lieben und ich *), den Butyraldehyd in Butylalkohol überführten. Um die Bildung öliger Nebenproducte möglichst zu beschränken, werden zweckmäfsig nur kleine Mengen des Aldehyds auf einmal in Arbeit genommen. Bei Beachtung dieser Vorsicht übersteigt der totale Verlust an Product nicht $^1/_3$ des aus der Menge des angewendeten Aldehyds berechneten Alkohols.

Der so erhaltene Propylalkohol, erst durch geschmolzene Potasche, darauf durch Destillation über Natrium entwässert, ist eine farblose Flüssigkeit von stark alkoholischem Geruch und brennendem Geschmack, die sich in Wasser in jedem Verhältnifs auflöst. Siedepunkt 96 bis 97° bei 743 MM. Druck; spec. Gewicht 0,8205 bei 0°. Die Analyse führte zu der Formel C_3H_8O.

Bei Oxydation durch eine Mischung von Kalibichromat und Schwefelsäure liefert der Alkohol reine Propionsäure, deren Silbersalz analysirt wurde.

---

*) Diese Annalen CLVIII, 150.

Propylbromür. Zur Darstellung dieses Bromürs wurde mit Bromwasserstoff gesättigter Propylalkohol mit einem gleichen Volum concentrirter wässeriger Bromwasserstoffsäure vermischt und im zugeschmolzenen Rohr bei 100 bis 105° erhitzt. Das reine Propylbromür ist eine farblose Flüssigkeit, im Geruch dem Aethylbromür ähnlich, am Licht unveränderlich, in Wasser sehr wenig löslich. Siedepunkt 71° bei 749 MM. Druck; spec. Gewicht 1,388 bei 0°. Die Resultate der Analyse entsprechen genau der Formel C_3H_7Br.

Propyljodür wurde erhalten durch gelindes Erhitzen einer Mischung von Propylalkohol, Jod und rothem Phosphor. Es ist in reinem Zustand eine farblose Flüssigkeit, dem Aethyljodür ähnlich riechend, unlöslich in Wasser, dem Licht ausgesetzt sich allmälig färbend. Siedepunkt 102° bei 752 MM. Druck; spec. Gewicht 1,782 bei 0°. Seine Zusammensetzung wurde durch die Analyse entsprechend der Formel C_3H_7J gefunden.

Propylacetat ist leicht darzustellen, indem man im zugeschmolzenen Rohr eine Mischung von Propyljodür und Silberacetat bei 100° erhitzt. Es ist eine Flüssigkeit von angenehmem Geruch; Siedepunkt 102° bei 750 MM. Druck; spec. Gewicht 0,913 bei 0°. Die Analyse führte zu der Formel $C_5H_{10}O_2$. Mit concentrirter Kalilauge im geschlossenen Gefäfs bei 100° erhitzt zersetzt sich das Propylacetat in Kaliacetat und Propylalkohol.

Propylcyanür wurde erhalten durch Erhitzen von Propylbromür oder -jodür mit Cyankalium und Alkohol bei 85° im zugeschmolzenen Rohr. Beim Erhitzen von Propylcyanür mit Kali wird Ammoniak entwickelt und Buttersäure gebildet, welche in jeder Beziehung mit Gährungsbuttersäure identisch zu sein scheint. In der That stimmte nicht allein die Analyse des Silbersalzes der aus Propylcyanür erhaltenen Säure mit der Formel des Silberbutyrats überein, sondern es gelang

überdiefs nachzuweisen, dafs das Kalksalz dieser Säure zu einer krystallinischen Masse gesteht, wenn seine kalt gesättigte Lösung erhitzt wird, und dieses Verhalten unterscheidet bekanntlich die Gährungsbuttersäure von der Isobuttersäure.

Die hier beschriebenen Thatsachen zeigen, dafs man in der angegebenen Weise vom Aethylalkohol zum normalen Propylalkohol aufsteigen kann. Siersch war demnach im Irrthum als er behauptete dafs man den Propionaldehyd durch Destillation eines Gemenges von propionsaurem und ameisensaurem Kalk nicht darstellen könne, und dafs überhaupt die Methode, welche sich auf die Umwandlung der fetten Säuren in Aldehyde und der Aldehyde in Alkohole gründet, zur Synthese der Alkohole nicht anwendbar sei. Man hat im Gegentheil alle Ursache zu glauben, dafs diese Methode eine allgemeine ist.

Die vorstehende Untersuchung wurde im Laboratorium der Universität Turin ausgeführt.

Ueber die Bestimmung der Alkalien in Silicaten durch Aufschliefsung mit kohlensaurem Kalk und Salmiak;

von *J. Lawrence Smith* *).

In der folgenden Beschreibung einer Methode zur Trennung und Bestimmung der Alkalien beabsichtige ich die ge-

*) Aus The American Journal of Seience and Arts 1. April 1871 vom Verfasser mitgetheilt.

nauesten Details zu geben. Diese Methode ist durch zahlreiche Analysen der Art erprobt, dafs ich überzeugt bin, kein Analytiker, der die hier gegebene Anleitung befolgt, wird zu irgend einer anderen bekannten Methode greifen. Wenn es eine bessere Methode giebt, so ist diese noch zu entdecken. Die Gegenwart von Borsäure, Flufssäure, Phosphorsäure übt keinen Einflufs auf diesen Procefs. Selbst bei der Analyse *in Säuren löslicher* Silicate ziehe ich, in Uebereinstimmung mit anderen Analytikern, diese Methode vor wegen der Leichtigkeit ihrer Ausführung und der Genauigkeit ihrer Resultate. Die betreffenden Untersuchungen wurden Ende 1852 ausgeführt und Anfang 1853 veröffentlicht *). Seitdem habe ich diese Methode viele hundert Mal angewendet mit den genauesten Resultaten. In einigen untergeordneten Punkten wurde die Methode erst mehrere Jahre später vervollkommnet, jetzt glaube ich läfst dieselbe Nichts mehr zu wünschen übrig. Durch sie wird der schwierigste Theil der Silicatanalyse zum leichtesten gemacht.

Der Erfolg meiner Methode ist von der Anwendung gewisser Handgriffe, gewisser Verhältnisse von angewendetem Material und Beimischung, von der Beobachtung gewisser Vorsichtsmafsregeln abhängig; diese sollen daher ausführlich beschrieben werden.

Die Methoden der Aufschliefsung von Silicaten durch caustischen oder durch kohlensauren Baryt werden jetzt nicht mehr angewendet aus Gründen, welche Rose in seiner analytischen Chemie ausführlich besprochen hat. Die noch am Häufigsten angewendete Methode ist die schon von Berzelius vorgeschlagene mittelst Flufssäure; bei Anwendung der nöthigen Vorsichtsmafsregeln schien die Flufssäure alle Silicate zu zersetzen; doch giebt es nach Rose Kieselverbin-

*) Jahresbericht für Chemie u. s. w. f. 1853, 662.

dungen, welche durch Flufssäure nicht vollständig aufgeschlossen werden können. Deville schmilzt die Silicate mit kohlensaurem Kalk, was in den meisten Fällen zweckmäfsiger ist, als die Behandlung mit Flufssäure; ich würde Deville's Methode jeder anderen vorziehen aufser derjenigen, welche jetzt besprochen werden soll.

Alle kritischen Erörterungen bei Seite lassend will ich sofort zum Gegenstand dieses Artikels kommen, nämlich der *Zersetzung der Silicate durch Glühen mit kohlensaurem Kalk und Salmiak.* Salmiak mische ich dem kohlensauren Kalk bei, um die Wirkung des caustischen Kalkes auf die Silicate bei Rothgluth durchgreifend und vollständig zu machen *).

Reiner kohlensaurer Kalk, das erste Erfordernifs zur Ausführung dieser Methode, wird in meinem Laboratorium in folgender Weise bereitet. Ein möglichst reiner Marmor (Calcit) wird in Salzsäure gelöst (es ist nicht nöthig, dafs die Säure rein sei). Man erwärmt die Lösung mit einem Ueberschufs von Marmor und fügt zur Abscheidung etwa vorhandener Magnesia oder phosphorsauren Kalkes Kalkwasser oder Kalkmilch aus reinem Kalk bis zur alkalischen Reaction hinzu. Die filtrirte und auf mindestens 70° C. erhitzte **) Flüssigkeit wird mit kohlensaurem Ammoniak gefällt. Der so nieder-

*) Chlorcalcium löst bei Rothgluth mehr oder weniger caustischen Kalk auf.

**) Diese Vorsicht ist nicht aufser Acht zu lassen, da es wünschenswerth ist den gefällten kohlensauren Kalk so dicht wie möglich zu erhalten. Wird das kohlensaure Ammoniak zu der kalten Lösung gegeben, so setzt sich zwar auch der Anfangs gelatinöse Niederschlag allmälig zu Boden und wird dichter, eben so wenn die Mischung erhitzt wird nach dem Zusatz des Carbonates; aber in beiden Fällen wird er nicht so dicht, als wenn das Carbonat der heifsen Chlorcalciumlösung zugesetzt wird. Die Form des kohlensauren Kalkes übt zwar keinerlei Einfluſs auf die Reaction bei der Analyse, bei Anwendung der dichteren Form nimmt aber die Mischung weniger Raum im Tiegel ein.

geschlagene kohlensaure Kalk wird auf ein Filter geworfen und mit destillirtem Wasser sorgfältig ausgewaschen. So dargestellt ist der kohlensaure Kalk ein dichtes Pulver und vollkommen rein, oder doch höchstens mit Spuren von kohlensaurem Baryt oder Strontian verunreinigt, die seine Anwendung zur Analyse nicht im Mindesten behindern.

Salmiak. — Um dieses Reagens in passendster Form zu erhalten, löst man einige Stücke sauberen sublimirten Salmiaks in Wasser, filtrirt und verdampft das Filtrat bei mäfsiger Hitze; sobald sich Krystalle zu bilden anfangen, rührt man in der Flüssigkeit, um die Krystalle klein zu erhalten. Wenn die Hälfte oder zwei Drittel des Salmiaks sich ausgeschieden haben, gieſst man die Flüssigkeit ab, ohne zu warten bis sie kalt geworden, wirft die Krystalle auf ein Baumwollefilter und trocknet sie bei gewöhnlicher Temperatur. So erhält man einen Salmiak, der sich leicht pulvern läfst.

Gefäfs zur Zersetzung. — Ein gewöhnlicher Platintiegel läfst sich zu diesem Zweck verwenden, ich habe mich viele Jahre lang derselben bedient; doch stellte sich heraus, dafs bei Anwendung der gewöhnlichen Tiegel eine wenn auch sehr unbedeutende Menge von Alkali durch Verflüchtigung zu Verlust geht. Ich vermeide diesen Verlust durch eine verbesserte Form des Tiegels. Ein solcher Tiegel, wie ich ihn zur Aufschliefsung von $^1/_2$ bis 1 Grm. Silicat anwende, hat folgende Form und Dimensionen: ein verlängerter schwach conischer Tiegel mit abgerundetem Boden und Deckel, Länge 95 MM.; Durchmesser an der Oeffnung 22 MM., am Boden 16 MM.; Gewicht etwa 35 bis 40 Grm. Tiegel der Art werden jetzt verfertigt bei Johnson, Mattley und Comp., Hatton Garden, London, denen ich alle nöthigen Anweisungen gegeben habe. Diese Form des Tiegels erlaubt, den Theil, welcher die Mischung enthält, stark zu erhitzen, während der obere Theil unter der Rothgluth bleibt.

Erhitzen des Tiegels. — Ein gewöhnlicher Tiegel, wenn man einen solchen anwendet, kann in der für die Schmelzung der Silicate gebräuchlichen Weise erhitzt werden. Bei Anwendung der neuen Form von Tiegel wird der obere Theil des Tiegels in eine passende metallische Klammer gefafst, in leicht geneigter Stellung; man setzt ihn dann 25 bis 30 Minuten lang auf dem Geblästisch einer mäfsigen Flamme aus. Auch Bunsen'sche Brenner können dazu dienen; sie geben, wenn gehörig angewendet, jeden nöthigen Hitzgrad. Ich wende einen einfachen billigen und zweckmäfsigen Gasofen an, mit geeigneter Zugvorrichtung, mit Hülfe dessen sich alle Schmelzungen von Silicaten ausführen lassen, ohne dafs Handarbeit dazu nöthig wäre. (Die Beschreibung desselben folgt am Schlufs dieses Artikels.)

Ausführung der Analyse. — Die abgewogene Probe des feingepulverten *) Silicates, $^1/_2$ bis 1 Grm., wird in einem grofsen Achatmörser oder besser in einer glasirten Porcellanreibschale mit etwa dem gleichen Gewicht gekörnten Salmiaks innig zusammengerieben. Dazu giebt man 8 Theile kohlensauren Kalk in 3 oder 4 Portionen, nach jedem Zusatz innig mischend. Der Inhalt der Reibschale wird auf ein glasirtes Papier entleert, das beim Mischen unter der Reibschale lag, und von da in den Tiegel geschüttet. Man klopft den Tiegel sanft auf den Tisch, damit sich der Inhalt zusammensetzt.

Der Tiegel wird jetzt in geneigter Lage in eine metallene Klammer gefafst, oder in den oberen Theil des unten be-

*) Während es sonst bei Mineralanalysen wesentlich zu sein pflegt, dafs das Mineral auf's Allerfeinste gepulvert wird, können mit dieser Methode sehr gute Analysen gemacht werden, selbst wenn das Pulver ziemlich grob ist. Zu einigen Lepidolithanalysen verwendete ich Pulver, das zum grofsen Theil aus Partikelchen von $^1/_{40}$ bis $^1/_{30}$ Zoll bestand und erhielt ausgezeichnete Resultate. Dessenungeachtet ist höchst feines Pulvern zu empfehlen.

schriebenen Trägers gesteckt, so dafs $^3/_4$ bis 1 Zoll aufsen bleiben. Mit einem kleinen Bunsen'schen Brenner erhitzt man den Tiegel zuerst gerade oberhalb der Mischung, allmälig gegen den unteren Theil hin fortschreitend, bis aller Salmiak zersetzt ist; diefs erfordert etwa 5 Minuten. Man giebt dann stärkeres Feuer, entweder mit der Gebläselampe, oder mit dem unten beschriebenen Brenner, und erhält das Ganze 40 bis 60 Minuten lang in heller Rothgluth. Zu starke Hitze ist zu vermeiden.

Nach dem Erkalten des Tiegels findet man dessen Inhalt mehr oder weniger zusammengesintert zu einer halb geschmolzenen Masse. Mittelst eines Glasstabes oder einer stumpfen Stahlspitze gelingt es meistens, die Masse abzulösen; man schüttet dieselbe in eine Platin- oder Porcellanschale von etwa 150 CC. Inhalt und giebt 60 bis 80 CC. destillirtes Wasser zu. Nach einiger Zeit löscht sich die Masse und zerfällt wie gebrannter Kalk; man kann diefs beschleunigen, indem man den Inhalt der Schale über der Lampe oder auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt; zugleich giebt man etwas Wasser in den Tiegel, um auch die an der Wand desselben anhängenden Theilchen los zu machen; dieses Wasser wird dann mit dem in der Schale vereinigt. Auch der *Deckel der Tiegel ist abzuwaschen.*

Nachdem die Masse völlig zergangen ist, kann man mit der Analyse vorangehen; im Allgemeinen ziehe ich vor, die Digestion 6 bis 8 Stunden fortzusetzen, doch ist diefs nicht nothwendig.

Wenn der Inhalt des Tiegels sich nicht leicht ablöst, suche man nicht, denselben mit Gewalt los zu machen; diefs könnte den Tiegel beschädigen. Man fülle dann den Tiegel zu etwa $^2/_3$ mit Wasser an, erhitze bis nahe zum Sieden und lege ihn in die Schale, so dafs der obere Theil auf dem Rand der Schale aufliegt. Der Kalk löscht sich dann in dem

Tiegel und kann dann leicht und vollständig in die Schale gewaschen werden; man vergesse nicht, wie zuvor angegeben, auch den Deckel des Tiegels in die Schale abzuwaschen.

Wir haben jetzt den Kalküberschufs zu Hydrat gelöscht, etwas Kalk in Verbindung mit Kieselsäure und anderen Bestandtheilen des Silicates in sehr feiner Zertheilung. In Lösung befindet sich der Ueberschufs des bei der Operation entstandenen Chlorcalciums und die Gesammtmenge der in dem Mineral enthaltenen Alkalien als Chloride. Man hat jetzt nur zu filtriren und den Kalk als Carbonat abzuscheiden, um Nichts zurückzubehalten als die Chloride der Alkalien. Man bringt daher den Inhalt der Schale auf ein Filter — für die oben angenommenen Mengen wählt man zweckmäfsig ein Filter von 3 bis $3^1/_2$ Zoll Durchmesser — und wascht gut aus; das Waschen geht rasch, es erfordert etwa 200 CC. Wasser. Für die Bestimmung der Alkalien hat der Rückstand auf dem Filter keine weitere Bedeutung, es sei denn, dafs man sich durch erneutes Glühen überzeugen will, ob er noch Alkali enthält. Wenn nur sehr wenig des Minerals zur Verfügung steht, kann man wohl diesen Rückstand zur Bestimmung anderer Bestandtheile benutzen.

Das Filtrat enthält in Lösung alles Alkali des Minerals, etwas Chlorcalcium und caustischen Kalk; man giebt es in eine Schale und fügt eine Lösung von reinem kohlensaurem Ammoniak zu (man braucht etwa $1^1/_2$ Grm. dieses Salzes). Aller Kalk fällt als Carbonat nieder; man filtrirt dieses jedoch nicht unmittelbar ab, sondern dampft erst die Flüssigkeit im Wasserbad bis auf etwa 40 CC. ab und giebt dann von Neuem etwas kohlensaures Ammoniak und einige Tropfen Aetzammoniak zu, um die kleine Menge Kalk, welche durch Einwirkung des Salmiaks auf den kohlensauren Kalk wieder in Lösung gegangen ist, niederzuschlagen; man filtrirt jetzt

durch ein kleines Filter (2 Zoll), welches sofort sorgfältig mit wenig Wasser gewaschen wird. Das Filtrat wird in einem kleinen Becherglas aufgefangen. Nachdem man sich durch einen Tropfen kohlensauren Ammoniaks überzeugt hat, dafs kein Kalk mehr in Lösung ist, dampft man auf dem Wasserbad in einer tarirten Platinschale ein, in welcher die Alkalien gewogen werden. Die Schale fasse etwa 60 CC. und werde während des Eindampfens nie über $^2/_3$ gefüllt.

Nachdem das Filtrat zur Trockne gebracht ist, wird der Boden der Schale abgetrocknet und auf einem geeigneten Träger mit der Bunsen'schen Flamme sehr gelinde erhitzt, um den Salmiak zu vertreiben. Es empfiehlt sich, die Schale mit einem dünnen Stück Platin zu bedecken, um jede Möglichkeit eines Verlustes durch das Verknistern des Salzes zu vermeiden. Nachdem der Salmiak durch allmälige Steigerung der Hitze abgetrieben, erhitzt man die Schale bei abgenommenem Deckel zu einer Temperatur etwas unter Rothgluth (den Deckel kann man leicht durch Erhitzen über der Lampe von etwa daran verdichtetem Salmiak reinigen). Die Schale wird jetzt wieder bedeckt und nach genügendem Verkühlen, jedoch bevor sie vollkommen kalt geworden, auf die Wage gebracht. Die Wägung ergiebt die in dem Mineral enthaltenen Alkalien als Chloride.

Ist Chlorlithium zugegen, so mufs sehr rasch gewogen werden, da dieses sehr zerfliefsliche Salz rasch Feuchtigkeit anzieht.

Häufig sind die so erhaltenen Alkali-Chloride mehr oder weniger gefärbt von etwas Kohle, die von gewissen Bestandtheilen des kohlensauren Ammoniaks stammt; die Menge dieser Kohle ist in der Regel äufserst gering, so dafs sie die Genauigkeit der Analyse nicht im Mindesten beeinträchtigt. Bei der Auswahl eines reinen kohlensauren Ammoniaks für

analytische Zwecke nehme man solche Sorten, welche sich am Licht nicht färben.

Es bleibt jetzt nur noch die Trennung der Alkalien nach den bekannten Methoden auszuführen. In dieser Beziehung habe ich einige Beobachtungen gemacht, die ich später veröffentlichen will, sobald die Resultate genügend bestimmt sein werden.

Besondere Einrichtung zum Erhitzen des Tiegels mittelst Gas. — Die beistehende Figur, welche kaum einer Erläuterung bedarf, stellt in etwa $^1/_6$ der natürlichen Gröfse die einfache Vorrichtung dar, zu welcher ich nach den mannigfaltigsten Versuchen mit Gasöfen gekommen bin.

h Gestell mit dem Stab *g*; *d* Doppelmuffe; *b* ist eine Platte von Gufseisen, 5 bis 6 MM. dick, 10 bis 11 CM. lang, $4^1/_2$ CM. breit, mit einem Loch in der Mitte, gerade grofs genug den Tiegel bis auf 15 MM. vom Deckel ab einzulassen, ohne völlig zu schliefsen; *a* ist der schon erwähnte Tiegel; *c* ein Kamin von Eisenblech, 8 bis 9 CM. lang, 10 CM. hoch, Weite am Boden etwa 4 CM. am einen und 3 Cm. am anderen Ende; seine Seiten sind auf etwa 4 CM. gerade aufsteigend, dann so zu einander geneigt, dafs die Weite der oberen Oeffnung etwa 1 CM. beträgt. Aus dem Stirnstück des Kamins ist ein Stück herausgeschnitten, etwa 4 CM. lang und in lichter Weite gleich dem Durchmesser des Lochs in dem gufseisernen Träger des Tiegels, nach Oben in einem

Halbkreis endigend, der über den Platintiegel pafst. Gerade über diesem Theil des Kamins ist ein Stück Eisenblech angenietet in der Form eines flachen Hakens, der über den eisernen Tiegelträger gesteckt den Kamin festhält und den Tiegel gegen Abkühlung durch Luftströme schützt. *f* ist der Brenner, den ich früher in einem Artikel über Flammenhitze (American Journal of Science and Arts II, vol. 1, p. 341) beschrieben habe. Die obere Oeffnung desselben ist ein Schlitz von $1^1/_2$ bis 2 MM. Weite und $3^1/_4$ bis $4^1/_2$ CM. Länge; sie wird beim Gebrauch etwa 2 CM. vom untersten Punkt des Tiegels gestellt, so dafs der obere Theil der Flamme eben den unteren Theil des Tiegels umspielt. Das Gas tritt in den unteren Theil des Brenners ein durch zwei kleine Oeffnungen von $^1/_{16}$ Zoll, welche bei 1 Zoll Druck etwa $5^1/_2$ Cubikfufs Gas per Stunde liefern; zu beobachten ist, wie schon erwähnt, dafs der Tiegel zuerst oberhalb der Mischung gelinde erhitzt wird. Der Effect dieses einfachen Brenners ist überraschend; 8 Grm. gefällten Kalkcarbonats können bis auf 2 oder 3 Procent in einer Stunde zersetzt werden, in Mischung mit Kieselsäure oder Silicaten in beträchtlich kürzerer Zeit. Demungeachtet pflege ich bei meinen Analysen das Glühen eine Stunde andauern zu lassen, da diefs, wenn einmal begonnen, keine weitere Aufmerksamkeit in Anspruch nimmt. Diese Form von Ofen und Tiegel ist auch für andere Zwecke anwendbar.

Wenn auch die Details, die ich hier gegeben habe, lang sind, die Zeit, welche eine Analyse in Anspruch nimmt, ist desto kürzer und die nöthigen Vorsichtsmafsregeln sind so einfach, dafs ich die Resultate, welche von Anfängern in der chemischen Analyse erhalten wurden, sehr viel zuverlässiger und übereinstimmender fand bei der Bestimmung der Alkalien, als bei der Bestimmung irgend eines anderen Bestandtheils der Mineralien. Gute Alkalibestimmungen lassen sich nach

dieser Methode in drei Stunden und noch kürzerer Zeit, vom Beginn der Arbeit an gerechnet, ausführen, indem man das Abdampfen durch directes Erhitzen beschleunigt; natürlich erfordert diefs gröfsere Aufmerksamkeit.

Ich pflege, wenn ich es mit einem Silicat zu thun habe, dessen Natur sich nicht durch physikalische Charactere kennzeichnet, sofort eine Alkalienbestimmung zu machen. Nicht selten kann aus dieser unmittelbar erschlossen werden, welcher Körper vorliegt, wenn es überhaupt ein bekanntes und alkalihaltiges Silicat ist; ist es ein nicht gekanntes Mineral, so hat man mit der Ausführung der Alkalibestimmung einen Schritt in der Untersuchung der Verbindung zurückgelegt.

Untersuchungen über die Allylgruppe.

VII. Ueberführung des Allylalkohols in Propylalkohol;

von *B. Tollens.*

Die Constitution des normalen Propylalkohols wird jetzt allgemein als $CH^3-CH^2-CH^2OH$ angenommen, diejenige des Isopropylalkohols dagegen als $CH^3-CHOH-CH^3$ und hiervon ausgehend kann man mit gleicher Sicherheit über die Lage der Hydroxylgruppe im Allylalkohol ein Urtheil fällen, sobald es gelingt, diesem die Atome Wasserstoff zuzuführen, welche ihn vom Propylalkohol unterscheiden.

In den vorhergehenden Abschnitten habe ich die Versuche beschrieben, welche ich zu diesem Zwecke vergeblich ausgeführt habe. Weder Natriumamalgam, noch Zink mit Schwefelsäure, noch Zink oder Zinn mit Salzsäure waren dazu im Stande; ich kündigte jedoch schon an, dafs Kali mir das gewünschte Resultat gegeben und diefs habe ich durch die genauere Untersuchung völlig bestätigt gefunden.

Nachdem verschiedene Versuche, Allylalkohol mit Kali in zugeschmolzenen Röhren zu erhitzen, stets mit Sprengung der Röhren gegen 160° geendigt hatten, habe ich am Rückflufskühler unter gewöhnlichem Druck die Reaction ausgeführt.

Man erhitzt Allylalkohol (mit Pottasche entwässert) mit seinem gleichen Gewicht Aetzkali in Stangen in einem Kolben am umgekehrten Liebig'schen Kühler und zwar am Besten im Oelbade, dessen Temperatur man regulirt.

Bei 100 bis 105° beginnt die Einwirkung, worauf man behutsam die Temperatur steigert, bis das Oelbad 155° zeigt und die Einwirkung fast beendigt ist, doch noch immer Flüssigkeit aus dem Kühler zurücktropft. Diefs letztere hört auf, wenn man erkalten läfst, noch die Hälfte der schon angewendeten Menge Kali hinzubringt, und wieder erhitzt; doch schienen mir im übrigen die Producte nicht verändert zu werden, weshalb ich auch später diesen Zusatz unterlassen habe.

Das entweichende Gas ist Wasserstoff, es geht mit Brom keine Verbindung ein und giebt beim Verbrennen nur unmerkbare Spuren Kohlensäure.

Erhitzt man am Anfange sehr rasch, sowie später auf 170°, so tritt eine stürmische Zersetzung ein; unter heftigem Aufschäumen destillirt eine alkoholische Flüssigkeit, welche jedoch, dem Siedepunkt nach zu urtheilen, nicht verschieden von dem gleich zu beschreibenden Alkoholgemenge ist.

Nach beendigter Zersetzung setzt man Wasser zu, worin sich die Masse klar auflöst, und destillirt ab. Auf dem Destillat schwimmen Oeltropfen, welche von allen Operationen gesammelt und zurückgestellt wurden.

Das wässerige Destillat aber gab durch systematisches Destilliren und Abscheiden mit Pottasche eine nicht unbeträchtliche Menge einer alkoholischen brennbaren Flüssigkeit, welche zum gröfsten Theil zwischen 80 und 100° überging, während oberhalb 100° nur einige Tropfen blieben, welche zu dem erwähnten ölartigen Destillate gegeben wurden.

Wie der Geruch zeigte, war noch etwas Allylalkohol vorhanden, deshalb behandelte ich mit wenig Brom, bis diefs sich nicht mehr entfärbte, darauf mit wenig verdünntem Kali, destillirte ab und trocknete. Auch so war der Siedepunkt nicht constant *).

Da die Alkohole selbst der Trennung durch fractionirte Destillation wenig zugänglich sind, habe ich das erhaltene Product sowohl in Bromüre als auch in Acetate übergeführt und diese durch Fractioniren getrennt, endlich den regenerirten Propylalkohol in Propionsäure übergeführt.

a) Trennung mittelst der Bromüre.

Das bei 84 bis 97° siedende Product wurde in das 3 bis 4fache Gewicht Phosphorbromür getropft, das Gemenge von der phosphorigen Säure abdestillirt, mit Wasser behandelt, getrocknet und destillirt.

Nach zahlreichen fractionirten Destillationen trennte sich das Gemenge in eine niedere bei 43 bis 48° und eine höhere

*) In der Erwartung, bei niedrig gehaltener Temperatur vielleicht ein einfaches Product zu erhalten, habe ich einmal das Oelbad nicht über 130° kommen lassen; doch zeigte sich, dafs mehr als die Hälfte Allylalkohol noch vorhanden war und sich doch schon ölige Tropfen gebildet hatten, so dafs ich in Zukunft stets auf 155° erhitzte.

bei 69 bis 71° siedende Fraction, während die Zwischenproducte allmählig verschwanden, so besonders eine Fraction 60 bis 67° (s. u.).

I. 0,6875 Grm. bei 70 bis 71° siedend gaben 0,726 CO^2 und 0,355 H^2O.

II. 0,368 Grm. derselben Flüssigkeit gaben nach Carius im Rohr erhitzt 0,5604 Grm. AgBr *).

---

*) Bei Ausführung von Chlor- oder Brombestimmungen nach Carius mit salpetersaurem Silber und Salpetersäure fand ich häufig ein mir unerklärliches Deficit. Im Glauben, die Substanzen seien nicht völlig zersetzt worden, erhitzte ich höher, wobei der Fehler anstatt kleiner gröfser wurde. Zugleich jedoch fand ich, dafs das angewandte Kügelchen aus gewöhnlichem Glase blind geworden und so angegriffen war, dafs er beim nachherigen Glühen mit dem Bromsilber abblätterte oder zu einer weifsen Masse aufschwoll, worauf natürlich der Verlust sich leicht durch Verschwinden der Basen des Glases erklären liefs.

Um diefs Verhalten näher zu prüfen, zerschellte und erhitzte ich leere Kügelchen im Rohre aus böhmischem Glase mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. und bestimmte, ob Gewichtsverlust stattgefunden hatte.

A. Röhrchen aus gewöhnlichem leichtflüssigem Glase.

I. Ein Röhrchen von 0,7845 Grm. gab 1 Tag auf 160° erhitzt 0,7774 Grm. Splitter; also Verlust 0,0071 Grm.

II. Röhrchen von 0,305 Grm. Gewicht 6 Stunden auf gegen 240° erhitzt gab 0,276 Grm. Splitter; also Verlust 0,029 Grm.

B. Röhrchen aus böhmischem Glase.

III. Ein Röhrchen von 0,2414 Grm. Gewicht gab 1 Tag auf 160° erhitzt 0,2425 Grm. Splitter.

IV. Ein Röhrchen von 0,5018 Grm. Gewicht gab 6 Stunden auf gegen 240° erhitzt 0,5008 Grm. Splitter; Verlust 0,001 Grm.

Beim Verdampfen der Säure vom Erhitzen der Röhrchen aus gewöhnlichem Glase blieb in der Platinschale ein Natron-Kali mit Spuren von Kalk und Kieselsäure enthaltender, nach dem Glühen alkalisch reagirender Rückstand.

Es folgt hieraus, dafs man bei Chlorbestimmungen nach Carius Kügelchen aus gewöhnlichem Glase ganz vermeiden mufs, Röhrchen aus böhmischem Glase dagegen sogar etwas oberhalb 200° mit Sicherheit gebrauchen kann.

Diefs stimmt mit den Zahlen des Propylbromürs.

	Berechnet	Gefunden
C^3	29,27	28,80
H^7	5,69	5,74
Br	65,04	64,80.

III. 0,444 Grm. des bei 43 bis 48° siedenden Liquidums dagegen gaben 0,342 CO^2 und 0,1799 H^2O, was auf die Formel des Aethylbromürs pafst.

	Berechnet	Gefunden
C^3	22,02	21,01
H^5	4,59	4,50
Br	73,39	—

Fractionen, welche ungefähr bei dem Siedepunkte des Isopropylbromürs gesammelt waren, gaben nicht die demselben entsprechenden, sondern zwischen denen des Propyl- und des Aethylbromürs liegende Zahlen, welche sich um so mehr denen des Propylbromürs nähern, je näher an 71° sie aufgefangen waren; z. B. gab die Fraction 60 bis 65° 26,46 pC. C und 5,43 pC. H; 60 bis 67° ergab 66,82 pC. Br; 69 bis 71° 27,99 pC. C und 5,67 pC. H.

Isopropylbromür ist also *nicht vorhanden*, dagegen könnte ein geringer Verlust an Kohlenstoff und Wasserstoff in Analyse III auf das Vorhandensein von etwas Methylalkohol geschoben werden.

b) Trennung durch Ueberführung in die Essigäther.

62 Grm. des rohen mit Brom behandelten Alkoholgemenges (aus 180 Grm. Allylalkohol erhalten) wurden mit 70 Grm. Eisessig gemengt, dann mit Salzsäuregas gesättigt und nach einigen Tagen destillirt (oberhalb 110° blieb wenig dickes, aromatisch riechendes Oel). Nach dem Waschen (wobei sich ein später ganz verschwindender Pfeffermünzgeruch bemerklich machte) und Trocknen mit schwefelsaurem Kupfer wurde das Product zahlreichen Fractionirungen unterworfen. Obgleich im Gegensatz zu der Abscheidung oberhalb 104° und unterhalb 90° siedender Fractionen die Tren-

nung der zwischen 90 und 104° siedenden Fractionen in unterhalb 90° und oberhalb 99° siedende etwas länger dauerte, gelang es, unter fast völligem Verschwinden der von 80 bis 97° siedenden Zwischenproducte, niedere, zwischen 70 und 80° siedende Flüssigkeiten und ein der Hauptmenge nach gegen 102° (bei 750 MM. Druck) übergehendes, angenehm fruchtartig riechendes Liquidum zu isoliren, welches die Zahlen des Essigsäure-Propyläthers gab.

I. 0,2523 Grm. gaben 0,5465 CO^2 und 0,235 H^2O.
II. 0,253 Grm. gaben 0,538 CO^2 und 0,239 H^2O.
III. 0,35375 Grm. gaben 0,75925 CO^2 und 0,3297 H^2O.

		Gefunden		
	Berechnet	I.	II.	III.
C^5	58,82	59,07	58,99	58,54
H^{10}	9,80	10,35	10,50	10,36
O^2	31,38	—	—	—

Eine Dampfdichtebestimmung nach Dumas (der Fraction 99 bis 100°) ergab die Zahlen 3,496 (Luft = 1) oder 100,68 (H = 1) statt 3,54 oder 102, welche die Formel $C^2H^3O.O.C^3H^7$ fordert.

Von dem unterhalb 80° siedenden Acetate ging zwar die gröfste Menge bei 75 bis 78° über, jedoch auch eine kleine Menge unterhalb 70°. Nach dem Siedepunkte und den physikalischen Eigenschaften ist die bei 75° siedende Flüssigkeit unzweifelhaft Essigäther, so dafs ich eine Analyse für überflüssig hielt; nebenbei kann auch eine geringe Menge niedriger übergehenden Essigsäuremethyläthers vorhanden sein.

c) Ueberführung des Propylalkohols in Propionsäure.

Zunächst suchte ich auf dem von Fittig *) angewandten Wege die Identität meines Alkohols mit dem wahren Propyl-

*) Diese Annalen CXLIX, 322.

alkohol nachzuweisen, nämlich durch directe Oxydation des Bromürs mittelst chromsauren Kali's und Schwefelsäure; jedoch wurde dasselbe nur äufserst langsam oxydirt, so dafs trotz des sehr langen Kühlrohres sich zuletzt fast alles verflüchtigt hatte und ich nur äufserst geringe Spuren einer flüchtigen Säure erhielt.

Ein besseres Resultat lieferte die Oxydation des Alkohols selbst, der durch Zersetzen eines Theiles des unter b) beschriebenen Essigäthers mit Kali gewonnen war *).

8½ Grm. Essigsäure-Propyläther wurden mit 8 Grm. Kalihydrat zersetzt und der mit Wasser abdestillirte Alkohol mit Potasche abgeschieden und getrocknet. Er ging meist bei 91 bis 93°, dann langsamer bis 96° über. Es sind diefs die Siedepunkte des wasserhaltigen Allylalkohols **).

3 Grm. desselben wurden mit 9 Grm. doppelt-chromsaurem Kali, 14 Grm. engl. Schwefelsäure, 38 Grm. Wasser erwärmt, wobei gleich Einwirkung, jedoch kein Aufbrausen stattfand und sich lebhaft ein aldehydartiger Geruch, dagegen nur Spuren Kohlensäure entwickelten. Zugleich schieden sich einige Oeltröpfchen ab. Die gebildete Säure wurde abdestillirt und mit kohlensaurem Baryt gesättigt, die entstandenen Krystalle umkrystallisirt und die Mutterlaugen mit salpetersaurem Silber gefällt.

---

*) Die Trennung von homologen Alkoholen durch Ueberführung in Essigäther scheint mir manche Vortheile gegenüber den üblichen Arbeiten mit den Bromüren zu bieten. Abgesehen von der gröfseren Einfachheit der Arbeit (und dem Kostenpunkt bei grofsen Mengen) spricht sehr für dieselbe die viel leichtere Regenerirung der Alkohole, welche, wenigstens bei normalen Alkoholen, einfach mittelst Kali zu bewerkstelligen ist. Die nicht vollständige Ueberführung der Alkohole in Acetate bietet kein Hinderniſs, indem man die nicht ätherificirten Alkohole durch Abdestilliren der wässerigen Flüssigkeit und Abscheiden mit Potasche und Kali leicht wiedergewinnen kann.

**) Diese Annalen CLVIII, 104.

I. 0,2675 Grm. des bei 100° getrockneten Barytsalzes gaben 0,2214 $BaSO^4$ = 48,67 pC. Ba, während sich für propionsauren Baryt 48,41 pC. Ba berechnen.

II. 0,1348 Grm. des krystallinischen Silbersalzes gaben 0,082 Ag = 59,94 pC. statt 59,67 pC., welche propionsaures Silber verlangt.

Durch diese Untersuchung ist die Entstehung des normalen Propylalkohols als Product der Reaction zwischen Kali und Allylalkohol erwiesen.

Der bei Einwirkung von schmelzendem Kali auf organische Stoffe (neben der oxydirenden Wirkung des Kali's) entwickelte Wasserstoff ist in diesem Falle nicht ohne Einflufs entwichen, sondern hat, sei es durch Wirkung der höheren Temperatur, sei es vermöge der Gegenwart des Kali's, sich auf die zwei noch unbesetzten Stellen im Allylalkohol geworfen und so die Umwandlung bewirkt, welche mit den gewöhnlichen Hydrogenisirungsmitteln nicht gelingen wollte.

Eine Wanderung des Hydroxyls in dieser Reaction anzunehmen, hat man keinen Grund; so folgt daraus, dafs dasselbe wie im Propylalkohol auch im Allylalkohol einem seitlichen Kohlenstoffatom anhängt, dafs der Allylalkohol also ein primärer Alkohol ist. Es wird so die Formel

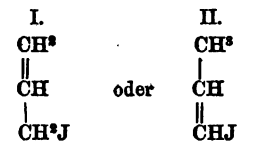
$$\begin{array}{l} CH^2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CH^2OH \end{array}$$

wenigstens in dieser Hinsicht bestätigt. Aber auch in anderer Hinsicht, glaube ich, kann sie keinen Zweifel bieten, wie aus folgender Betrachtung sich ergiebt.

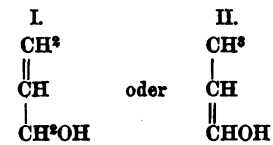
Für das Propylen gilt wohl allgemein die Formel

$$\begin{array}{l} CH^2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

und die leichte Umwandlung des Allyljodürs in Propylen läfst das Allyljodür ähnlich constituirt erscheinen, also mit einem Paar doppelt gebundener C-Atome (was sich auch aus anderen Gründen ergiebt) und J an einem seitlichen C; nämlich :



und dem Allylalkohol würden die Formeln :



zukommen.

Wäre die von vornherein unwahrscheinliche Formel II richtig, so würde man beim Oxydiren jedenfalls als intermediäres Product Essigsäure erhalten, da ja die Gruppe CH^2 mit C verbunden darin ist.

Ein directer Versuch (s. Rinne und Tollens S. 105) hat nun keine Essigsäure ergeben, also halte ich die Formel I, d. i.

für die Structur des Allylalkohols.

Nebenproducte, welche bei der Behandlung des Allylalkohols mit Kali entstehen.

Propyl- und Aethylalkohol sind nicht die einzigen beim Erhitzen von Allylalkohol mit Kali entstehenden Producte; es ist vielmehr in der rohen Schmelze ein complexes Gemenge

von wenigstens sechs oder acht verschiedenen Producten enthalten, welches zu entwirren mir leider noch nicht mit völliger Sicherheit gelungen ist, so dafs ich diesen Bericht nur als vorläufige Notiz betrachten möchte, mir die nähere Ausführung reservirend.

a) Alkoholartige Producte.

Die wie oben angegeben auf der von der Schmelze aus Allylalkohol abdestillirten wässerigen Alkohollösung schwimmenden Oeltröpfchen wurden gesammelt und erst für sich durch fractionirte Destillation zu reinigen versucht, dann aber in Essigäther übergeführt. Es zeigten sich Maxima der Essigäther bei 155 bis 165° und bei 195 bis 205°, welche noch nicht ganz rein waren, jedoch annähernd auf die Formeln $C^2H^3O.O.C^6H^{11}$ und $C^2H^3O.O.C^9H^{13}$ passende Zahlen gaben, also vielleicht Essigäther des Mesityloxyds, der Phorone oder ähnlichen Körper sind; hierauf deutete auch ein ausgesprochener Rosengeruch *), so wie ein Pfeffermünzgeruch des Alkoholgemenges **).

Die nach dem Abdestilliren der Alkohole von der Schmelze bleibende alkalische Lösung wurde vorsichtig mit

---

*) Diesen Condensationsproducten des Acetons scheint man häufiger zu begegnen. Um möglicherweise das Aethyliden aufzufinden, habe ich die von Claus (diese Annalen CXXXVI, 291) beschriebene Destillation des milchsauren Kalks ausgeführt, und wurde sogleich durch den Geruch des öligen Destillats auf Mesityloxyd und Phoron geführt, und in der That stimmen Claus' Zahlen fast genau auf diese Producte, z. B. Fraction 120 bis 130°, gefunden C 74,5 pC., H 10,3 pC.; berechnet C 73,47 pC., H 10,14 pC. Auch die für Phoron berechneten Zahlen liegen in der Nähe der für die Fractionen 150 bis 170° und 190° angegebenen Zahlen. Gasförmige Producte entweichen verhältnifsmäfsig sehr wenige, welche keine Wirkung auf ammoniakalische Kupferchlorürlösung haben.

**) Bei Verarbeitung von circa 600 Grm. Allylalkohol wurden 12 Grm. dieses Gemenges erhalten.

Schwefelsäure gesättigt, wobei viel Kohlensäure entwich, und sich eine Säure ölförmig abschied, dann vom schwefelsauren Kali befreit und mit Wasser destillirt.

Das aus dem Destillat mit kohlensaurem Baryt erhaltene Salz löste sich theilweise in 90 procentigem Alkohol und der ungelöste Theil gab beim Krystallisiren aus Wasser schöne Krystalle, welche genau die Zahlen des ameisensauren Baryts lieferten.

	Berechnet	Gefunden
C^2	10,57	10,37
H^2	0,88	1,17
Ba	60,35	59,91
O^4	28,20	—

Ein auf gleiche Weise durch Reinigen mittelst Alkohol und Umkrystallisiren in schönen Krystallen erhaltenes Bleisalz gab 69,38 pC. Blei, während ameisensaures Blei 69,59 pC. verlangt.

Weniger glücklich war ich mit der Untersuchung der in Alkohol löslichen, auf keine Weise zum Krystallisiren zu bringenden Antheile des Salzes. Erhalten wurden meist Zahlen, welche sich denen der Buttersäure näherten, doch löste sich die wieder abgeschiedene Säure leicht in Wasser, und überhaupt waren die Resultate nicht constant, so dafs jedenfalls ein Gemenge vorliegt. Gefunden wurden Ba 41 bis 46 pC., C 28,32 pC., H 4,62 pC. Hieraus dargestelltes Mangansalz gab 23,38 pC. Mn, das Kupfersalz 27,30 pC. Cu, das Silbersalz siehe unten.

Später trennte ich die aus der Schmelze mit Schwefelsäure abgeschiedene ölige Säure, schüttelte die wässerige Flüssigkeit noch mit Aether aus und verarbeitete den Verdampfungsrückstand dieser ätherischen Lösung zuerst für sich, nachher mit der öligen Flüssigkeit zusammen. Beim Destilliren der so gewonnenen Säure ging ziemlich viel bei

circa 100° über, worauf das Thermometer allmälig und gleichförmig stieg, ohne irgendwie stationäre Punkte zu zeigen, bis zwischen 235 und 270° gröfsere Mengen Flüssigkeit übergingen, und oberhalb 270° ziemlich viel eines dicken harzartigen Rückstandes blieb, der auch nach Monaten nicht krystallisirte.

Die Flüssigkeit, welche bei 100° überdestillirt war, enthielt viel Ameisensäure; sie wurde mit den bis circa 170° destillirten vereinigt, durch Erwärmen mit Quecksilberoxyd von Ameisensäure befreit und lieferte ein Barytsalz, welches 49,18 pC. Ba, 23,07 pC. C und 3,09 pC. H enthielt, was auf *propionsaures* Baryum deutet, welches mit einer niederen Säure, vielleicht Essigsäure, verunreinigt ist. Ein Silbersalz (siehe oben), hergestellt unter Kochen (wobei starke Reduction) aus der Säure, welche durch Abdestilliren der rohen Schmelze mit Schwefelsäure gewonnen war, gab 59,56 pC. Ag, während *propionsaures* Silber 59,67 pC. verlangt.

Die bei 235 bis 270° übergegangene Säure wurde noch einmal destillirt, dann im Schälchen über Schwefelsäure längere Zeit getrocknet und analysirt.

	Berechnet	Gefunden	
C^9	70,13	69,46	69,04
H^{14}	9,09	9,43	9,38
O^2	20,78	—	—

Sie löste sich nicht in Wasser, und nur bei längerem Kochen und auch dann unvollständig in Baryt- und Kalkmilch; diese Lösungen wurden mit Kohlensäure behandelt, filtrirt, erst im Wasserbade, dann über Schwefelsäure eingedampft. Nie wollte es gelingen, die leiseste Spur einer Krystallisation zu bekommen, stets blieb ein Syrup, der zum spröden, farblosen oder gelben Gummi erstarrte *). Dieses

*) Im Zinksalz schienen sich nach längerer Zeit Krystalle aus dem Syrup abscheiden zu wollen.

wurde gepulvert, bei 100°, dann bei 150° (wobei übrigens unter Schmelzung des Salzes der Geruch der Säure stark hervortrat) getrocknet; die Analyse pafste jedoch nicht auf eine Säure mit 9 C, sondern nur auf $(C^8H^{13}O^3)^2Ba$.

	Berechnet	Gefunden			
C^{16}	42,57	42,29	41,43 *)	—	—
H^{26}	5,76	6,21	6,67	—	—
Ba	30,38	—	—	30,53	30,08
O^6	21,29	—	—	—	—

Das Kalksalz gab 11,94 pC. Ca statt 11,30 pC., welche die analoge Formel verlangt. Der Siedepunkt 235 bis 270° der Säure stimmt fast mit dem der Pelargonsäure, jedoch gar nicht mit dem einer Milchsäure von 8 C, so dafs vielleicht H^2O in den Salzen vorhanden ist.

Die Annahme, dafs bei Sättigung der Säure $C^9H^{14}O^2$ mit einer Base sich Kohlenstoff abspaltet, ist jedoch so auffallend, dafs bei der ungenügenden Charakterisirung der erhaltenen Körper ich vorziehe, mich jeder näheren Erklärung zu enthalten und mir eine erneute Untersuchung zu reserviren.

A priori konnte man sich auf eine grofse Reihe Reactionsproducte beim Erhitzen von Allylalkohol mit Kali gefafst machen: durch die oxydirende Wirkung konnten Propionsäure und Acrylsäure entstehen, sowie aus letzterer Ameisensäure und Essigsäure, durch die hydrogenisirende Wirkung Propylalkohol, ferner aber durch die energische Einwirkung des Kali's Abspaltung von Kohlenstoff (Aethylalkohol) eintreten, sowie sich Condensationsproducte bilden.

Von diesen Producten sind sicher nachgewiesen: Propylalkohol, Aethylalkohol, Ameisensäure, weniger sicher Propionsäure; ferner wurden abgeschieden: alkoholartige Producte von C^6- und C^9-Gehalt (Mesityloxyd und Phoron?)

---

*) Nur über Schwefelsäure getrocknet.

und saure Producte $C^8H^{13}O^3$ oder $C^9H^{14}O^2$, welche sich vielleicht vom Phoron ableiten *).

VIII. Ueber das Allylcyanür oder Crotonitril;

von *A. Rinne* und *B. Tollens.*

Bekanntlich leitet sich die Crotonsäure von Allylcyanür ab, wie die Propionsäure vom Aethylcyanür, und es war zur erneuten Feststellung der Constitution der Crotonsäure von Wichtigkeit, von einem Cyanür auszugehen, dessen Structur genau bekannt war. Dieſs war nicht der Fall mit dem von Will und Körner**), wie Bulk***) angewandten Cyanür aus Senföl, und das von Claus †) aus Allyljodür erhaltene bot zu wenig Garantien der Reinheit, um irgend etwas daraus zu folgern.

Wir haben deshalb das reine Allylcyanür, vom Allylalkohol ausgehend, dargestellt.

Zuerst bedienten wir uns hierzu des Allylchlorürs, welches in *allylalkoholischer* Lösung mit Cyankalium erhitzt wurde, und wir glauben, eine Verbindung von Allylcyanür mit Allylalkohol als eine bei 96° siedende Flüssigkeit erhalten zu haben ††).

*) Ich fühle die Verpflichtung beizufügen, daſs schon vor mehreren Jahren A. Baubigny mir empfahl, die Reaction zwischen Allylalkohol und Kali zu versuchen; er erwartete nämlich, daſs der Allylalkohol aldehydartig Propylalkohol und Propionsäure bilden würde.

**) Diese Annalen CXXV, 273.

***) Daselbst CXXXIX, 62.

†) Daselbst CXXXI, 61.

††) Zeitschrift für Chemie 1870, 401.

Die Flüchtigkeit und Schwerzersetzlichkeit des Allylchlorürs liefs uns jedoch bald zum Allyljodür übergehen, welches sich besser zu dieser Reaction eignet.

Reines Allyljodür wurde mit einem Ueberschufs trockenen Cyankaliums (ohne Aethyl- oder Allylalkohol hinzuzusetzen) im verschlossenen Rohre zwei Tage auf 110° erhitzt, dann das gebildete Product mit wenig Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet, ferner, da noch etwas Jod darin vorhanden war, mit frischem Cyankalium noch einmal bei 110° erhitzt.

Das nunmehr erhaltene, gewaschene und getrocknete Product war eine braune, sehr übelriechende Flüssigkeit, welche jedoch durch einmalige Destillation farblos wurde; durch zahlreiche Fractionirungen wurde ein besonders penetrant riechendes, theilweise schon bei 70°, der Hauptsache nach jedoch gegen 100° siedendes Liquidum, welches die Reactionen der Blausäure zeigte und wohl das Lieke'sche *) Cyanür enthielt, abgeschieden, während die Hauptmenge oberhalb 115°, meist bis 119° überging, ganz zuletzt (bei 120 bis 125°) setzten sich in der Kühlröhre Krystalle ab und blieb ein unbedeutender Rückstand.

Das bei 115 bis 119° siedende Product wurde von seinem penetranten Geruch durch Schütteln mit einigen Tropfen concentrirter Salpetersäure befreit und ging nach dem Versetzen mit etwas kohlensaurem Kalk ausschliefslich bei 116 bis 118° über.

I. 0,2277 Grm. gaben 0,5932 CO^2 und 0,16 H^2O.

II. 0,2325 Grm. gaben 0,60575 CO^2 und 0,1587 H^2O.

III. 0,2776 Grm. gaben nach Dumas's Methode 0,058716 N, was auf die Formel C^4H^5N stimmt.

---

*) Diese Annalen CXII, 316.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.
C^4	71,64	71,05	70,90	—
H^5	7,46	7,81	7,59	—
N	20,90	—	—	21,15
	100,00.			

Das spec. Gewicht ergab sich bei 0° zu 0,8491, bei 15° zu 0,8351. Der Geruch war nach der Behandlung mit Salpetersäure schwach lauchartig, etwas aromatisch und keineswegs unangenehm.

Es sind diefs die Eigenschaften des Allylcyanürs von Will und Körner, welche den Siedepunkt 117° und das spec. Gewicht 0,8389 bei 12,5° fanden. Um die Identität beider Cyanüre weiter zu beweisen, haben wir unsere Flüssigkeit in Crotonsäure übergeführt. Diefs haben wir einerseits mit alkoholischem Kali, andererseits nach Bulk mit Kalilauge von 1,200 spec. Gewicht ausgeführt. Die Erhitzung wurde im Wasserbade in geschlossenen Röhren ausgeführt; mit alkoholischem Kali war diese Zersetzung bald vollendet, mit wässerigem ging es langsamer, so dafs wir schliefslich auf 110° erhitzten und sogar noch etwas festes Kali hinzufügten, doch ist man so natürlich sicher vor harzartigen Zersetzungsproducten des Alkohols.

Aus der concentrirten alkalischen Lösung wurde die Säure schon durch Salzsäure gefällt, doch zogen wir Destillation mit Schwefelsäure vor, wobei die Säure fast nur gegen Ende übergeht und schon im Kühlrohr erstarrte. Aus wässeriger Lösung schofs sie in grofsen, bei 71° Spuren von Schmelzung zeigenden, bei 72° geschmolzenen Tafeln an, bei 70° erstarrte sie wieder, besafs also genau den von Will und Körner, Bulk, Claus, Kekulé gefundenen Schmelzpunkt.

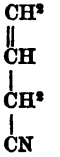
Aus dem krystallinischen Barytsalz wurde mit salpetersaurem Silber das crotonsaure Silber gefällt, welches sich in

kochendem Wasser löste und beim Erkalten in krystallinischen Mengen ausschied.

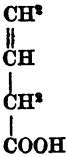
I, 0,24 Grm. gaben 0,1445 Silber = 56,04 pC.

II. 0,255 Grm. gaben 0,142 Silber = 55,68 pC., während die Formel $C^4H^5AgO^2$ 55,91 pC. Silber verlangt.

Es hat sich also *völlige Identität* des aus Senföl erhaltenen Cyanürs mit dem aus Allylcyanür gebildeten ergeben, und beide liefern die bei 72° schmelzende Crotonsäure; es folgt also daraus, dafs beide



sind, und dafs die Crotonsäure die Structur



besitzt.

Nach dem Schmelzpunkt und den äufseren Eigenschaften ist diese Crotonsäure ebenfalls identisch mit der von Stacewicz *) wie Kekulé aus Aldehyd erhaltenen, und würde also für die letztere ebenfalls sich dieselbe Structur ergeben **).

Hieraus würde folgen, dafs bei Bildung derselben aus Aldehyd der Sauerstoff derselben mit Wasserstoff von zwei Moleculen Wasser *ausgetreten* ist, wie Paterno, Livoir und Claus ausgesprochen haben. Nach den Resultaten der Schmelzung mit Kali, wobei Essigsäure entsteht, nimmt Kekulé die Formel

---

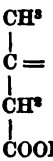
*) Zeitschrift für Chemie 1869, 321.

**) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1870, 608.

für beide Crotonsäuren an. Was die aus Allylcyanür gewonnene Crotonsäure betrifft, mufs man sich doch wohl für die obige Constitution entscheiden, denn die vom Allylalkohol

bis zur Crotonsäure führenden Reactionen sind keiner Mifsdeutung fähig, auch isomere Umlagerung ist kaum anzunehmen, da die Vorgänge keineswegs gewaltsam sind und die höchste in Anwendung kommende Temperatur 120° ist.

Die auch vorgeschlagene Formel



müfste die leichte Hydrogenisirung der Crotonsäure erwarten lassen, wie auch Bulk (a. a. O.) gefunden haben will. Geuther *), wie Körner **) und Krämer und Pinner ***) dagegen gelang diese Umwandlung nicht.

---

*) Zeitschrift für Chemie 1869, 270.

**) Diese Annalen CXXXVII, 235.

***) Daselbst CLVIII, 51.

IX. Oxydation des Allylalkohols;

von *Denselben.*

Die Acrylsäure ist bisher nur auf umständlichem, wenig ergiebigem Wege erhalten worden und schien uns ein erneutes Studium derselben wünschenswerth. Hierzu glaubten wir am Allylalhohol ein reichliches Rohmaterial zu besitzen, da derselbe sich mit Leichtigkeit in jeder Menge herstellen läfst.

Leider haben wir uns getäuscht; der Allylalkohol liefert beim Oxydiren mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure neben Ameisensäure nur geringe Spuren einer anderen flüchtigen Säure.

15 Grm. Allylalkohol wurden zuerst mit 45 Grm. saurem chromsaurem Kali und 60 Grm. Schwefelsäure, die mit ihrem sechsfachen Volum Wasser verdünnt war, erwärmt, später wurden 15 Grm. mit denselben Mengen Bichromat und Schwefelsäure aber einem Liter Wasser zuerst in der Kälte behandelt, dann gelinde erwärmt. In beiden Fällen trat sogleich Acroleïngeruch auf *), und im ersten wurden zugleich weifsliche Flocken und Kohlensäure bemerkt, was im zweiten nicht der Fall war.

Nach Reduction des chromsauren Kali's wurde abdestillirt, das Destillat mit Bleioxyd gesättigt und verdampft, wobei sich lange nadelförmige Krystalle eines Bleisalzes abschieden, welches jedoch die Zahlen des ameisensauren Blei's lieferte.

I. 0,5608 Grm. gaben 0,5674 schwefelsaures Blei = 69,12 pC. Pb.

II. 0,4883 Grm. gaben 0,4943 schwefelsaures Blei = 69,16 pC. Pb, während ameisensaures Blei 69,69 pC. Pb enthält.

*) Hofmann und Cahours, diese Annalen C, 356.

Die Mutterlauge lieferte noch mehr derselben Krystalle; nach dem Eintrocknen zog Alkohol nur wenig einer amorphen Masse aus.

Es folgt hieraus, dafs die Acrylsäure auf solche Weise nicht dargestellt werden kann, eben so wenig wie nach Claus*) aus Acroleïn. Ob sich geringe Spuren bilden, wollen wir nach diesen Versuchen nicht entscheiden, da das Bleisalz, wenn auch in reinem Zustande schön krystallisirend, gern amorph bleibt. Aber zugleich ist die Nichtbildung von Essigsäure bei der beschriebenen Operation dargethan; diese bekanntlich Oxydationsmitteln gegenüber sehr beständige Säure würde sicher in zur Nachweisung genügender Menge am Ende des Processes gefunden worden sein, wenn sie sich in irgend einem Stadium derselben gebildet hätte.

Ueber die angebliche Bibasicität der Glucon- und Lactonsäure;

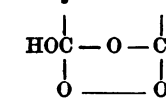
von *Rudolph Fittig.*

Im Maiheft dieser Annalen (CLVIII, 253) hat Hlasiwetz einige Beobachtungen über die Gluconsäure und Lactonsäure mitgetheilt, durch welche nach seiner Meinung die von mir vor Kurzem publicirten Ansichten über die Constitution der Kohlenhydrate als unrichtig nachgewiesen sind. Es wird mir der Vorwurf gemacht, dafs ich versäumt habe, mich von einem Verhältnifs zu vergewissern, welches für die Richtigkeit meiner Formeln von gröfstem Belang sei, mit dem sie, wie Hlasiwetz glaubt, stehen und fallen. Dieses Verhältnifs ist die Basicität der Gluconsäure und der Lactonsäure.

*) Diese Annalen Suppl.-Bd. II, 117.

Nach meiner Auffassung sind diese Säuren einbasisch, und obgleich Hlasiwetz sich durch kürzlich angestellte Versuche die Gewifsheit verschafft hat, dafs sie zweibasisch sind, mufs ich sie doch heute noch für einbasisch halten, nicht etwa, weil ich eigensinnnig bei einer einmal ausgesprochenen Ansicht beharre, sondern weil mir gerade die Versuche von Hlasiwetz den Beweis liefern, dafs sie wirklich einbasisch sind.

Hlasiwetz hat gefunden, dafs die mit Kalkmilch versetzten Lösungen der normalen Calciumsalze dieser Säuren beim Erhitzen Niederschläge geben, die man (offenbar weil sie sonst durch die Kohlensäure der Luft zersetzt werden) schnell waschen, filtriren und pressen mufs. Die Zusammensetzung dieser Niederschläge entspricht annäherungsweise den Formeln $C^6H^{10}O^7Ca$ und $C^6H^8O^6Ca$. Dadurch ist für ihn die Bibasicität dieser Säuren und die Unrichtigkeit meiner Ansicht, dafs in denselben nur eine Carboxylgruppe enthalten sei, bewiesen. Man hat gewifs das Recht, über diese Art der Beweisführung erstaunt zu sein. Sind denn die Salicylsäure, die Paraoxybenzoësäure u. s. w., welche genau dasselbe Verhalten zeigen, nach den Ansichten von Hlasiwetz etwa auch zweibasische Säuren? enthalten diese Säuren etwa auch, wie die Gluconsäure nach der neuen Formel von Hlasiwetz, zwei durch doppelte Sauerstoffbindung mit einander verknüpfte Carboxylatome



Wievielbasische Säuren sind denn nach der Ansicht von Hlasiwetz das Glycerin, der Mannit, der Traubenzucker, der Rohrzucker u. s. w.? Allen diesen Körpern kommt bekanntlich die Eigenschaft zu, mit Kalk und überhaupt mit freien Basen unbeständige salzartige Verbindungen zu geben,

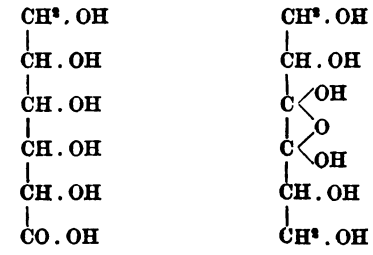
d. h. eines oder mehrere ihrer Wasserstoffatome gegen Metallatome auszutauschen. Alle diese Metallverbindungen werden aber beim Behandeln mit Kohlensäure zersetzt. Dasselbe Verhalten zeigen die sogenannten basischen Salze der Salicylsäure und der Paraoxybenzoësäure; sie gehen beim Behandeln mit Kohlensäure in die normalen Salze über, und wenn Hlasiwetz sich die Mühe machen will, seine neuen Salze bei Gegenwart von Wasser mit Kohlensäure zu behandeln, so wird er finden, dafs sie dabei gleichfalls die Hälfte ihres Calciums verlieren.

Der Mannit und der Traubenzucker besitzen die Fähigkeit, mit Kalkhydrat Zuckerkalke zu liefern, und sie werden diese Fähigkeit gewifs nicht einbüfsen, wenn man die Gruppen $CH^2.OH$ oder CHO in CO.OH verwandelt. Die Zusammensetzung des Traubenzuckerkalks scheint $C^6H^{10}O^6Ca + H^2O$ zu sein, und es wird deshalb vielleicht bei Anwendung der nöthigen Menge Kalkhydrat sogar gelingen, ein gluconsaures Salz $(C^6H^9O^7)^2Ca^3$ darzustellen. Die Analysen von Hlasiwetz, bei denen nahezu 1 pC. Calcium zu viel gefunden ist, scheinen sogar schon darauf hinzudeuten, das seinem Salze diese Verbindung beigemengt war. Wenn Hlasiwetz aus der Existenz solcher Verbindungen den Schlufs ziehen will, dafs die Gluconsäure eine zwei- resp. dreibasische Säure sei, so verlangt die einfachste Logik, dafs er auch den Traubenzucker für eine zweibasische Säure erklärt.

Ich will mich hier nicht auf eine unfruchtbare Definition der Basicität der Säuren einlassen. Wir wissen, dafs der Wasserstoff der mit oxydirtem Kohlenstoff (mit CO) verbundenen Hydroxylgruppe die Fähigkeit besitzt, sich beim Zusammentreffen der Verbindung mit kohlensauren Salzen gegen Metallatome auszutauschen, wir wissen ferner, dafs in allen nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehenden Verbindungen (und diese kommen hier nur in Betracht), ohne

Ausnahme, nur die mit Kohlenoxyd verbundene Hydroxylgruppe diese Eigenschaft besitzt. Bei der Ableitung der von Hlasiwetz für unrichtig gehaltenen Formeln kam es mir nur darauf an, zu entscheiden, wie viele Hydroxylgruppen in den verschiedenen Verbindungen mit oxydirtem Kohlenstoff verbunden seien, und da die Versuche von Hlasiwetz ergeben haben, dafs in der Gluconsäure und Lactonsäure beim Zusammenbringen mit kohlensauren Salzen nur *ein* Wasserstoffatom gegen Metalle ausgetauscht werden kann, so folgt für mich daraus, dafs in ihnen auch nur *eine* Hydroxylgruppe mit oxydirtem Kohlenstoff verbunden sein kann. Solche Verbindungen nenne ich, in Uebereinstimmung mit fast sämmtlichen Chemikern, *einbasische* Säuren. Wenn Hlasiwetz dagegen auch Verbindungen, welche diese Eigenschaft, Wasserstoff beim Behandeln mit kohlensauren Salzen gegen Metall auszutauschen, *nicht* besitzen, also die Phenole, den Mannit und die Alkohole überhaupt — denn unter gewissen Bedingungen läfst sich in allen Alkoholen der Wasserstoff der Hydroxylgruppe durch Metalle ersetzen — zu den Säuren rechnet, so ist die Bezeichnung *einbasisch* allerdings für die Gluconsäure und Lactonsäure nicht zutreffend. Aber es handelt sich dann hier nur um ein Wort, und der Kern der Sache wird dadurch nicht afficirt.

Anders als die Gluconsäure aber verhält sich die mit ihr isomerische Mannitsäure. Beim Behandeln mit kohlensauren Salzen tauscht sie, nach den Untersuchungen von Gorup-Besanez, *zwei* ihrer Wasserstoffatome gegen Metallatome aus; sie mufs demnach zwei mit oxydirtem Kohlenstoff verbundene Hydroxylgruppen enlhalten und eine zweibasische Säure sein. Dieser Verschiedenheit habe ich Ausdruck gegeben durch die Formeln



Gluconsäure Mannitsäure,

hinsichtlich deren Begründung ich auf die Originalabhandlung verweisen mufs.

Es liegt mir, wie ich auf ersten Seite meiner Abhandlung unzweideutig ausgesprochen habe, ganz fern, die von mir entwickelten theoretischen Ansichten über diese Gruppe als bewiesen anzusehen. Meine Arbeit ist nichts Anderes und soll nichts Anderes sein, als ein Versuch, auf Grundlage der bis jetzt bekannten Thatsachen die merkwürdigen und zahlreichen Isomerieverhältnisse in der Gruppe der Kohlenhydrate, und die Beziehungen, in welchen die einzelnen Verbindungen unter sich stehen, zu erklären.

Jede neue Thatsache, mag sie nun die Richtigkeit oder die Unrichtigkeit dieser Ansichten beweisen, werde ich mit lebhafter Freude begrüfsen; aber die Einwürfe von Hlasiwetz sind nicht im Stande, die Gründe für meine Anschauungen auch nur im Geringsten zu entkräften, geschweige denn zu widerlegen. Durch seine Beobachtungen ist nur eine Thatsache festgestellt, welche man fast mit Gewifsheit voraussagen konnte, an welcher ich wenigstens nie gezweifelt habe, und die deshalb auch mit meinen Formeln im besten Einklang steht.

Noch in einer anderen Hinsicht bin ich übrigens abweichender Meinung von Hlasiwetz. Ich glaube nicht, dafs so complicirte Reactionen, wie die Bildung von Milchsäure beim Erhitzen von Traubenzucker mit Natronlauge, geeignet

sind, als Basis für theoretische Schlüsse zu dienen, wenigstens so lange nicht, bis man genau weifs, welche andere Producte gleichzeitig dabei entstehen und wie der chemische Procefs verläuft. Aus der Mittheilung von Hoppe-Seyler ersieht man, dafs die Reaction keine einfache ist; die Quantität der Milchsäure ist eine geringe (10 bis 20 pC. vom Gewicht des Zuckers) und neben ihr treten Ameisensäure, Brenzcatechin und andere „schmierige Zersetzungsproducte" auf. Auch Reactionen, welche nur im Inneren der Pflanzenzellen stattfinden, wie die Gährung, halte ich so lange für ungeeignet zu theoretischen Schlüssen, als wir über die in der lebenden Pflanze verlaufenden chemischen Processe so gut wie gar Nichts wissen.

Tübingen, Juni 1871.

Ueber die Einwirkung der schwefligen Säure auf Platinchlorid;

von *K. Birnbaum.*

Zweite Abhandlung.

In einer früheren Mittheilung über diesen Gegenstand *) habe ich gezeigt, wie durch schweflige Säure das Platinchlorid zunächst in Chlorür übergeführt wird, und wie in dem Platinchlorür nachher das Chlor durch die einwerthigen Gruppen HSO_3, NH_4SO_3 u. s. w. ersetzt werden kann. Die im Folgenden beschriebenen Versuche habe ich angestellt, um diese früheren Angaben zu ergänzen und zu berichtigen.

*) Diese Annalen CLII, 137.

Zunächst habe ich einige fernere Salze von der chlorplatinschwefligen Säure der Verbindung dargestellt, die man durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Platinsalmiak erhält.

Das *Natriumsalz* wurde dargestellt durch Neutralisation einer wässerigen Lösung der gelben Nadeln, in denen die freie Säure krystallisirt, mit Soda. Beim vorsichtigen Verdampfen der gelben Lösung ohne jede Erwärmung gestand die syrupdick gewordene Flüssigkeit schliefslich zu einer krystallinischen sehr zerfliefslichen Masse. Nach dem Abpressen zwischen Papier wurde die Verbindung durch Umkrystallisiren gereinigt, und es gelang so das Natriumsalz in feinen glänzenden orangefarbigen Nadeln zu bekommen.

0,233 Grm. dieser über Schwefelsäure getrockneten Nadeln verloren bei 100° 0,009 = 3,9 pC. H_2O, und lieferten nachher mit Schwefelsäure abgeraucht einen Glührückstand von 0,133, dem durch Wasser 0,035 Na_2SO_4 = 4,8 pC. Na entzogen werden konnten, so dafs 0,098 = 42,1 pC. Platin, zurückblieben.

Die Formel $Pt\begin{matrix}Cl\\NaSO_3\end{matrix} + 2\,NH_4Cl + H_2O$

	verlangt		gefunden
Pt	197,4	42,8	42,1
Na	23	4,9	4,8
$2\,NH_4$	36	7,9	—
3 Cl	106,5	23,2	—
SO_3	80	17,3	—
H_2O	18	3,9	3,9
	460,9	100,0.	

Das *Calcium-* und das *Magnesiumsalz* wurden genau so gewonnen wie die Natriumverbindung. Die freie Säure wurde mit Calcium- resp. Magnesiumcarbonat neutralisirt und die Lösungen vorsichtig eingedampft. Beide Salze sind ungemein zerfliefslich, es gelang nicht, sie in ausgebildeten Krystallen zu bekommen, nur aus feinen Nadeln gebildete filzige Massen konnten erhalten werden. Namentlich das

Magnesiumsalz zeigte prachtvollen Atlasglanz. Ich begnügte mich damit, in diesen Verbindungen das Verhältnifs vom Gehalte an Platin und an dem anderen Metall zu bestimmen.

Das Calciumsalz enthielt auf 0,230 Grm. Pt, 0,023 Grm. Ca und das Magnesiumsalz lieferte bei der Analyse auf 0,198 Grm. Pt 0,012 Grm. Mg. In beiden Salzen ist also je 1 Atom Calcium oder Magnesium auf 2 Atome Platin vorhanden und, abgesehen von einem etwaigen Gehalt an Chlorammonium und Wasser kommt ihnen die Formel zu :

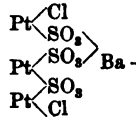
Das *Baryumsalz* wurde dargestellt durch Neutralisation der Säure mit Aetzbaryt. Gleich bei dieser Neutralisation entstand ein Niederschlag, der beim Vermischen mit der Flüssigkeit zum gröfsten Theile wieder verschwand, während des langsamen Verdunstens der neutralen Lösung aber schied sich allmälig ein weifses Pulver ab, das zum gröfsten Theil in Salzsäure löslich war; es bestand wesentlich aus Baryumsulfit, enthielt aber auch Platin und Spuren von Baryumsulfat. Zuletzt blieb die Flüssigkeit klar und lieferte schliefslich warzenförmig gruppirte, schön rothgelb gefärbte kleine Krystallblättchen. Ueber Schwefelsäure getrocknet wurden die Krystalle analysirt.

0,552 Grm. verloren bei 100° 0,021 = 3,80 pC. H_2O; sodann mit Soda zusammengeschmolzen liefs der in Wasser nicht lösliche Theil der Schmelze bei der Behandlung mit Salzsäure 0,200 = 36,23 pC. Pt zurück, aus der salzsauren Lösung aber wurde durch Schwefelsäure 0,157 $BaSO_4$ gefällt, entsprechend 0,092 Ba = 16,67 pC.

0,510 Grm. verloren bei 100° 0,020 = 3,9 pC. H_2O. Nach dem Schmelzen mit Salpeter und Soda wurde die erkaltete Masse mit Wasser, dann mit verdünnter Salzsäure ausgezogen. Es blieben ungelöst 0,184 = 36,1 pC. Pt; aus der salzsauren Lösung wurden durch Schwefelsäure 0,145 $BaSO_4$ gefällt, entsprechend 0,085 Ba = 16,65 pC. Die wässerige Auflösung

der Schmelze aber gab 0,435 AgCl, entsprechend 0,108 Cl = 21,2 pC., und 0,222 $BaSO_4$ = 0,076 SO_3 = 14,9 pC.

Aus diesen Zahlen folgt, dafs das Salz auf 3 Atome Platin 2 Atome Baryum, 3 Atome SO_3 und 10 Atome Chlor enthält. Man kann sich diese Atome etwa so gelagert denken:



$+ BaCl_2 + 6NH_4Cl + 3H_2O.$

	berechnet		gefunden	
3 Pt	592,2	36,48	36,2	36,1
2 Ba	274	16,87	16,67	16,65
6 NH_4	108	6,65	—	—
3 SO_3	240	14,84	—	14,9
10 Cl	355	21,84	—	21,2
3 H_2O	54	3,32	3,8	3,9
	1623,2	100,00.		

Diese Verbindung kann man sich in der Weise entstanden denken, dafs aus dem normalen Baryumsalze die Hälfte des Baryums als Sulfit niederfällt, und dafs dann der Rest von zwei solchen Moleculen dadurch zusammengehalten wird, dafs Platin und Chlor in demselben Verhältnisse austreten wie sie in dem Platinchlorür enthalten sind. Das Platinchlorür wird von dem Aetzbaryt oder von dem Baryumsulfit in eine unlösliche Verbindung übergeführt und das dafür in Lösung gegangene Chlorbaryum tritt mit in die Krystalle ein.

Am Schlufs meiner ersten Abhandlung erwähnte ich ein Salz, welches durch die Einwirkung von saurem Ammoniumsulfit auf Ammoniumplatinchlorür entstanden war, und dem ich die Formel gab: $Pt\begin{matrix}HSO_3\\HSO_3\end{matrix} + 2NH_4Cl + H_2O$. Ich mufs es jetzt bezweifeln, dafs ich wirklich diese Verbindung unter Händen hatte. Es ist mir bei späteren wiederholten Darstellungen nicht gelungen, jene Verbindung wieder zu bekommen. Ich vermuthe, dafs ich eines von den unten be-

schriebenen Salzen damals in nicht ganz reinem Zustande der Analyse unterwarf.

Zwei Wege habe ich eingeschlagen, um die Verbindung zu erhalten, in der beide Chloratome des Platinchlorürs durch HSO_3 vertreten sind; ich habe saures Ammoniumsulfit auf Ammoniumplatinchlorür und auf chlorplatinschweflige Säure einwirken lassen.

Ammoniumplatinchlorür löst sich in einer Auflösung von saurem Ammoniumsulfit namentlich bei gelindem Erwärmen farblos auf. Bei vorsichtigem Verdunsten liefert die Lösung farblose, schön ausgebildete Prismen. Eine Platinbestimmung ergab in diesen Krystallen einen Platingehalt von 40,5 pC., das früher von mir beschriebene Salz enthielt 40,6 pC. Platin; ich glaubte deshalb dieselbe Verbindung wieder erhalten zu haben und suchte das Kaliumsalz dieser zweibasischen Säure darzustellen. Beim Zusatz von Kaliumcarbonat zu der Lösung der farblosen Prismen entwich die Kohlensäure unter stürmischer Gasentwickelung. Die neutrale Lösung lieferte beim Verdampfen über Schwefelsäure farblose, lebhaft glänzende, aber sehr zerfliefsliche Prismen. Ueber Schwefelsäure getrocknet wurden sie analysirt:

0,5515 Grm. verloren bei 100° 0,055 = 9,97 pC. H_2O und gaben 0,198 = 35,9 pC. Pt, sowie 0,169 K_2SO_4, entsprechend 0,0761 K = 13,8 pC. K.

0,5645 Grm. gaben 0,2033 = 36,1 pC. Pt, 0,159 AgCl, entsprechend 0,0393 Cl = 6,7 pC., und 0,4945 $BaSO_4$, entsprechend 0,1699 SO_3 = 30,1 pC.

Die Formel $Pt\begin{matrix}Cl\\KSO_3\end{matrix} + \begin{matrix}NH_4\\K\end{matrix}SO_3 + 3H_2O$

	verlangt		gefunden	
Pt	197,4	36,2	36,1	35,9
Cl	35,5	6,6	6,7	—
2 K	78,4	14,2	—	13,8
NH_4	18	3,4	—	—
2 SO_3	160	29,7	30,1	—
3 H_2O	54	9,9	—	9,9
	543,3	100,0.		

Die saure Verbindung, aus der dieses Kaliumsalz durch Neutralisation mit Kaliumcarbonat gewonnen war, kann die Zusammensetzung gehabt haben : $Pt\overset{Cl}{\underset{HSO_3}{}} + \overset{NH_4}{\underset{H}{}}SO_3 + 4H_2O$; diese Formel verlangt 40,7 pC. Platin. Man sieht also, dafs hier nicht beide Chloratome des Platinchlorürs durch HSO_3 ersetzt wurden; wieder wurde chlorplatinschweflige Säure gebildet und diese war hier mit saurem Ammoniumsulfit zu einem Doppelsalze zusammengetreten, ähnlich wie sie auch mit dem neutralen Salze sich vereinigen kann.

Sicherer als durch die Einwirkung des sauren Ammoniumsulfits auf Platinchlorür, glaubte ich die beiden Chloratome durch HSO_3 ersetzen zu können, wenn ich auf die chlorplatinschweflige Säure, in der ja schon das eine Atom Chlor durch HSO_3 vertreten ist, saures Ammoniumsulfit einwirken liefs. Die gelben Nadeln lösen sich in einer wässerigen Auflösung des sauren Ammoniumsulfits farblos auf, besonders bei gelindem Erwärmen. Beim Verdunsten der Flüssigkeit kamen nachher ebenfalls farblose Prismen, in ihrer äufseren Erscheinung den oben beschriebenen ganz gleich. Ihre Zusammensetzung ist aber eine andere.

0,676 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Krystalle verloren bei 100° nicht an ihrem Gewichte. Sie lieferten nachher 0,269 Grm. = 39,5 pC. Pt, 0,393 AgCl, entsprechend 0,097 Cl = 14,4 pC. und 0,635 $BaSO_4$, entsprechend 0,218 SO_3 = 32,2 pC.

0,552 Grm. hinterliefsen beim Glühen 0,219 Pt = 39,8 pC.

0,685 Grm. lieferten 0,272 = 40 pC. Pt, 0,410 AgCl, entsprechend 0,100 Cl = 14,6 pC. und 0,660 $BaSO_4$ entsprechend 0,220 SO_3 = 32,1 pC.

0,545 Grm. gaben mit Aetzkali destillirt 0,075 = 13,8 pC. NH_4.

Die Formel $Pt\overset{NH_4SO_3}{\underset{NH_4SO_3}{}} + 2NH_4Cl$

	verlangt		gefunden			
Pt	197,4	39,5	39,5	39,8	40,0	—
$4NH_4$	72	14,4	—	—	—	13,8
$2SO_3$	160	32,0	32,2	—	32,1	—
2 Cl	71	14,1	14,4	—	14,6	—
	500,4	100,0.				

Hier liegt somit das Ammoniumsalz von der zweibasischen Säure vor, für die ich in der ersten Mittheilung die Formel gab $Pt\begin{matrix}HSO_3\\HSO_3\end{matrix} + 2NH_4Cl + H_2O$. Diese Formel verlangt 40,7 pC. Pt, 33 pC. SO_3 und 14,7 pC. Cl, Zahlen, welche den obigen sehr nahe liegen. Früher hatte ich keine Ammoniumbestimmung gemacht, über 100° erwärmt aber verliert diese Verbindung, wie ich jetzt fand, leicht Ammoniak und schweflige Säure; es ist mir deshalb höchst wahrscheinlich, dafs ich früher dieses Ammoniumsalz in nicht ganz reinem Zustande, namentlich nicht ganz trocken, analysirte, nicht aber die freie Säure in Händen hatte.

Während bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf Platinchlorür immer nur ein Chloratom durch HSO_3 ersetzt wird, können durch saures Ammoniumsulfit bald beide, bald auch nur ein Atom vom Chlor des Platinchlorürs durch HSO_3 oder NH_4SO_3 vertreten werden. Meine Zeit erlaubt es mir in den nächsten Monaten nicht, die Verhältnisse näher zu bestimmen, unter denen der eine oder der andere Fall eintritt. Für jetzt mufs ich mich darauf beschränken, das Ergebnifs meiner Untersuchungen in folgender Weise zusammenzufassen :

Durch die schweflige Säure und durch das saure Ammoniumsulfit kann im Ammoniumplatinchlorür leicht das an Platin gebundene Chlor durch die einwerthigen Reste HSO_3, NH_4SO_3 u. s. w. ersetzt werden. Die so entstehenden Verbindungen krystallisiren bald mit Chlorammonium, bald mit dem neutralen oder sauren Ammoniumsulfit zusammen. Läfst

man aber das saure Ammoniumsulfit und schweflige Säure gleichzeitig auf die Chlorverbindungen des Platins einwirken, dann gelingt es, in den Doppelsalzen sämmtliches Chlor durch HSO_3 zu ersetzen. Leitet man in die mit Ammoniumsulfit versetzte wässerige Lösung des Ammoniumplatinchlorürs anhaltend schweflige Säure ein und neutralisirt die so erhaltene nahezu farblose, schwach grüngelb gefärbte Flüssigkeit mit Natriumcarbonat, so fällt die zuerst von Litton und Schnedermann *) beschriebene schwerlösliche Natriumverbindung $PtSO_3 + 3Na_2SO_3$ nieder. Dieses Salz darf man aber nicht als Doppelverbindung von einem Molecul Platinsulfit und drei Moleculen Natriumsulfit betrachten, man mufs ihm vielmehr die Formel geben $Pt\begin{matrix}NaSO_3\\NaSO_3\end{matrix} + 2Na_2SO_3$. Man mufs nach dem Obigen annehmen, dafs vor dem Zusatze von Natriumcarbonat die Verbindung $Pt\begin{matrix}HSO_3\\HSO_3\end{matrix} + \begin{matrix}H\\NH_4\\NH_4\\H\end{matrix}\begin{matrix}SO_3\\\\SO_3\end{matrix}$ in Lösung war. Die bisher auffallende Erscheinung, dafs das Platinchlorür, -bromür u. s. w. mit zwei Moleculen der entsprechenden Alkalisalze, das Platinsulfit aber mit drei Moleculen von Alkalisulfiten Doppelsalze bildet, wird so einfach erklärt.

Die in meinen beiden Abhandlungen beschriebenen Verbindungen sind Zwischenstufen bei der Ueberführung von

$$PtCl_2 + 2NH_4Cl \text{ in } Pt.2HSO_3 + 2NH_4.HSO_3.$$

Die schweflige Säure ist im Stande Salzsäure aus ihren Verbindungen mit Platin auszutreiben. Umgekehrt geben alle oben beschriebenen Salze mit concentrirter Salzsäure abgeraucht rothe Lösungen von Platinchlorür, aus denen man durch Zusatz von Chlorkalium oder Chlorammonium leicht

*) Diese Annalen LXII, 316.

die charakteristischen rothen Nadeln der Platinchlorürdoppelsalze erhalten kann. In diesen Verbindungen liegt somit ein anschauliches Beispiel von Massenwirkung vor; je nach dem Vorwalten treten Salzsäure oder schweflige Säure an das Platin, unter bestimmten Verhältnissen können aber auch beide in die Verbindungen eingehen.

Carlsruhe, Juni 1871. Chemisches Laboratorium des Polytechnicums.

Ueber die Zersetzungstemperatur des Schwefelwasserstoffgases;

von *Jacob Myers.*

Die Reaction zwischen siedendem Schwefel und Wasserdampf, die ich zum Gegenstand einiger Untersuchungen gewählt hatte, deren Resultate ich publicirt habe im Journale für praktische Chemie Bd. CVIII, 123 und in der bald zu erscheinenden Lieferung dieses Journales, gab mir Anlafs, einige Versuche anzustellen über die Zersetzungstemperatur des Schwefelwasserstoffgases.

Meine Untersuchungen, über die oben genannte Reaction gaben das Resultat, dafs dabei keine Pentathionsäure entsteht, wohl aber *unterschweflige Säure*, deren Existenz in den meisten Lehrbüchern geleugnet wird, wiewohl die Untersuchungen von H. Rose und Flückiger das Gegentheil lehren. Die Reaction zwischen Schwefel und Wasser ist demnach analog der Wirkung des Schwefels auf Alkalien, und bildet ein einfaches Verfahren zur Herstellung wenn auch verdünnter Lösungen dieser bis jetzt wenig gekannten Säure.

Frühere Untersuchungen, angestellt von E. Mulder, Corenwinder und Gripon, gaben in Betreff der Bildung von Schwefelwasserstoff dasselbe Resultat. Gripon ist der Erste, der die Anwesenheit von Pentathionsäure in dem condensirten Wasser erwähnt. E. Mulder bespricht in seinem Aufsatz die bei der Reaction herrschende Temperatur, und kommt, nach einer nicht ganz klaren Discussion, zu der Schlufsfolgerung, dafs diese Temperatur etwa 400° C. sein mufs.

Wenn man nur einen Blick wirft auf die bei dieser Reaction stattfindende Wärmewirkung, so leuchtet es bald ein, dafs sie eine Wärmebindung sein mufs. Berechnet man sie nach der Gleichung $2H_2O + 3S = SO_2 + 2H_2S$, statt der wahren Gleichung $3H_2O + 4S = H_2S_2O_3 + 2H_2S$, so ist die

Wärmebindung bei der Zersetzung von 2 Mol. Wasser		118345,98 *
Wärmeentwickelung bei der Bildung von 1 Mol. SO_2	72358,4	83322,40
Wärmeentwickelung bei der Bildung von 2 Mol. H_2S	10964	35023,58.

(* Die Zahl 29586,495, als Verbrennungswärme von 1 Grm. Wasserstoff, ist berechnet nach der Formel $Q_r = Q_t + U - V$. [A. Naumann, Thermochemie].)

so ist die Zahl von 35023,58 zu niedrig, weil die Wärmeentwickelung bei der Bildung von unterschwefliger Säure unzweifelbar geringer sein wird, als bei der von schwefliger Säure.

Aufser dieser Wärmebindung giebt es noch eine andere Ursache zu Temperaturerniedrigung in der Reactionsröhre, nämlich die Zufuhr von Wasserdampf von 100° C. Es ist also nicht gewagt zu behaupten, dafs die bei der Reaction herrschende Temperatur unter 400° C. sein mufs.

Die Zersetzungstemperatur des Schwefelwasserstoffs mufs allerdings nicht erreicht sein. In jedem Lehrbuche ist angegeben, dafs diefs Gas erst bei der Rothglühhitze zersetzt

wird, selbst in Kremer's physikalisch-chemischen Untersuchungen mit Gay-Lussac als Beobachter findet sich diese Angabe. Jedoch die leichte Zersetzbarkeit der wässerigen Lösung macht die Richtigkeit dieser Angabe zweifelhaft, und läfst die Möglichkeit erblicken, dafs schon niedrigere Temperaturen die Zersetzung des Gases herbeiführen können. Zur Entscheidung dieser Sache untersuchte ich das Verhalten von Schwefelwasserstoff bei verschiedenen Temperaturen.

Zunächst leitete ich das aus Schwefeleisen und Handelsschwefelsäure bereitete, gewaschene und getrocknete Gas durch eine U-förmige Röhre, die in einem mit Quecksilber gefüllten Kolben stand, welches zum Sieden erhitzt wurde. Bei dieser Temperatur erleidet das Gas keine Zersetzung; aber als ich zur Erzielung einer höheren constanten Temperatur Schwefel anwendete, wurde das Gas reichlich zersetzt. Endlich brachte ich den Luftthermometer von Berthelot in das Schwefelbad, hielt eine halbe Stunde lang die Temperatur auf 400 C. und beobachtete auch dann Zersetzung des Gases, indefs, wie sich erwarten liefs, in viel geringerer Menge.

Einzelne Versuche stellte ich an mit Gas, bereitet aus Schwefelstibium und Salzsäure, weil ich fürchtete, dafs vielleicht der Wasserstoff, der in der Regel dem auf gewöhnliche Weise entwickelten Schwefelwasserstoffgas beigemischt ist, die Zersetzungstemperatur beeinflussen könnte. Aus diesen Versuchen ergab sich, dafs dieser Umstand ohne Einflufs auf die Zersetzungstemperatur des Schwefelwasserstoffgases ist.

Aus meinen Beobachtungen geht also hervor, dafs die Zersetzungstemperatur des Schwefelwasserstoffgases zwischen 350 und 400° C. liegt und wahrscheinlich am nächsten bei der erstgenannten Temperatur. Die bei der Reaction zwischen

Schwefel und Wasserdampf herrschende Temperatur wird also jedenfalls niedriger als 400°, vielleicht auch unter 350° C. sein.

Amsterdam, Juni 1871.

Ueber arsenhaltiges Schwefelwasserstoffgas; von *Demselben.*

Als ich zu den Versuchen über die Zersetzung des Schwefelwasserstoffs ein aus Sehwefeleisen und Handelsschwefelsäure bereitetes Gas benutzte, fand ich jedesmal, selbst bei der Siedetemperatur des Quecksilbers, einen orangegelben Anfang in der U-förmigen Röhre, der sich gegenüber allen Reagentien als Schwefelarsen verhielt. Das auf die angegebene Weise bereitete Gas enthält also eine Arsenverbindung, am Wahrscheinlichsten Arsenwasserstoff. Diese beiden Gase, die bei der gewöhnlichen Temperatur neben einander existiren können, zersetzen sich nach der Gleichung:

$$3\,H_2S + 2\,AsH_3 = As_2S_3 + 12\,H$$

wenn die Temperatur erhöht wird, z. B. zur Siedetemperatur des Quecksilbers.

Das Vorkommen von Arsenwasserstoff in dem Schwefelwasserstoffgase ist bedingt durch den Arsengehalt der angewandten Materialien. Zunächst lag die Vermuthung nahe, dafs der Arsengehalt des Schwefeleisens zur Bildung des Arsenwasserstoffs veranlafst habe. Ein Versuch jedoch mit Schwefeleisen und reiner Schwefelsäure belehrte mich bald des Besseren, da auch nach längerem Durchleiten kein Anflug erschien. Das Arsen stammte vielmehr aus der Schwefelsäure, wie aus Folgendem hervorgeht. Reines präcipitirtes

und bei Luftabschufs erhitztes Schwefeleisen wurde nach Zufügung einiger Stückchen arsenfreien Zinks mit arsenhaltiger Schwefelsäure übergossen, und das so erhaltene Gas durch die U-förmige Röhre, die in siedendem Schwefel stand, geführt; alsbald setzte sich in derselben der orangegelbe Anflug ab. Ich erhielt dasselbe Resultat mit reiner Schwefelsäure, worin reine arsenige Säure aufgelöst war.

Wie bekannt präcipitirt Schwefelwasserstoff aus sauren Lösungen sogleich die arsenige Säure als Schwefelarsen, und das Entstehen von Arsenwasserstoff kann, wie man bis jetzt glaubte, nur erklärt werden durch die reducirende Wirkung von Wasserstoff in statu nascendi auf arsenige Säure. Ein directer Versuch lehrte mich, dafs Wasserstoff in statu nascendi frisch präcipitirtes Schwefelarsen reducirt, so dafs das Auftreten von Arsenwasserstoff in Schwefelwasserstoff, erhalten aus Schwefeleisen und arsenhaltiger Schwefelsäure, dadurch erklärt ist.

Diese Beobachtung mag ihren Werth haben bei gerichtlichen Untersuchungen. Niemand, wenn er auch reine Schwefelsäure gebrauchte, würde sich gefürchtet haben arsenhaltige Schwefelsäure anzuwenden zur Entwickelung von Schwefelwasserstoff behufs einer gerichtlichen Arsenuntersuchung, und oft mag solche auch benutzt sein. Vielleicht stammt auch das Arsen im Thierkörper aufgefunden aus derselben Quelle.

Amsterdam, Juni 1871.

Ausgegeben am 19. Juli 1871.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CLIX. Bandes zweites Heft.

Untersuchungen über die Constitution des Piperins und seiner Spaltungsproducte Piperinsäure und Piperidin;

von *Rud. Fittig* und *Ira Remsen.*

Zweite Abhandlung.

In der ersten Abhandlung über diese Untersuchungen *) hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit W. H. Mielck **) aufser anderen Verbindungen zwei Oxydationsproducte der Piperinsäure, das *Piperonal* und die *Piperonylsäure* beschrieben. Diese beiden Verbindungen, welche zu einander in dem einfachen Verhältnifs von Aldehyd zu Säure stehen, sind augenscheinlich noch der Piperinsäure sehr ähnlich constituirt; denn sie enthalten, eben so wie diese, aufserhalb der Gruppen CHO und CO.OH noch zwei nicht mit Wasserstoff verbundene Sauerstoffatome. Bei der Fortsetzung unserer Untersuchung kam es uns zunächst darauf an, Aufschlufs über die Art der Bindung dieser beiden Sauerstoffatome zu er-

*) Diese Annalen CLII, 25.

**) Nicht Mielch, wie in Folge eines Druckfehlers in jener Abhandlung steht.

halten, und wir glaubten dieses Ziel durch ein genaues Studium der einfacheren Verbindungen, des Piperonals und der Piperonylsäure, leichter als durch die Untersuchung der weniger beständigen Piperinsäure zu erreichen. Ist aber die Constitution des Piperonals aufgeklärt, so wird sich mit grofser Wahrscheinlichkeit ein Schlufs auf die Constitution der Piperinsäure selbst machen lassen. Von diesem Gesichtspunkte aus sind die folgenden Versuche ausgeführt. Sie haben uns eine Anzahl merkwürdiger und interessanter Reactionen kennen gelehrt und uns dadurch dem eigentlichen Ziele unserer Arbeit wesentlich näher gebracht.

1) *Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustand auf das Piperonal.* — Eine alkoholische Lösung von Piperonal, die mit so viel Wasser vermischt war, dafs sie gerade noch klar blieb, wurde mit Natriumamalgam versetzt und damit etwa eine Woche bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung gelassen, bis keine Zunahme des schon nach kurzer Zeit entstandenen Niederschlags mehr bemerkbar war. Darauf wurde abfiltrirt und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt. Aus dem Filtrat davon wurde durch Wasserzusatz ein zweiter, in Alkohol viel leichter löslicher Körper abgeschieden, während eine dritte Verbindung gelöst blieb und nach dem Abdestilliren des meisten Alkohols der Lösung durch Schütteln mit Aether entzogen werden konnte. Die ersten beiden Verbindungen waren, wie die weitere Untersuchung zeigte, zwei isomerische, dem Hydrobenzoïn analoge Verbindungen, von denen wir die schwerer lösliche *Hydropiperoïn*, die leichter lösliche *Isohydropiperoïn* nennen wollen. Die dritte Verbindung erwies sich als der zu dieser Gruppe gehörende Alkohol.

Leichter als auf die beschriebene Weise erhält man diese drei Körper, wenn man Piperonal in einer geräumigen Kochflasche mit ziemlich viel Wasser übergiefst, überschüssiges

festes Natriumamalgam hinzusetzt und das Ganze einige Stunden am aufwärts gerichteten Kühler zum Sieden erhitzt. Das Piperonal, welches Anfangs in geschmolzenem Zustande auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmt, verschwindet sehr bald und es scheidet sich Hydropiperoïn als ein gelb gefärbtes Pulver ab. Sobald man keine geschmolzenen Partikelchen von Piperonal mehr wahrnimmt und die Lösung nicht mehr danach riecht, ist die Reaction als beendigt anzusehen. Beim Erkalten erfüllt sich die ganze Flüssigkeit mit nadelförmigen Krystallen, die im Wesentlichen aus Isohydropiperoïn bestehen. Man filtrirt, prefst zwischen Papier ab und behandelt mit wenig Alkohol bei gelinder Wärme. Dadurch wird nur das Isohydropiperoïn gelöst, das Hydropiperoïn bleibt vollständig zurück und kann durch zwei- oder dreimaliges Umkrystallisiren aus einer grofsen Menge siedenden Alkohols leicht in völlig reinem Zustande erhalten werden. Das Isohydropiperoïn scheidet sich aus der alkoholischen Lösung nach dem Verdunsten in den meisten Fällen sofort rein aus. Wenn es noch etwas gefärbt ist, braucht es nur noch einmal aus Alkohol oder siedendem Wasser umkrystallisirt zu werden. — Der Piperonylalkohol bleibt auch in diesem Falle in der alkalischen Flüssigkeit gelöst und wird derselben durch Schütteln mit Aether entzogen.

Hydropiperoïn, $C^{16}H^{14}O^6$.

Die durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte Verbindung bildet kleine farblose oder sehr schwach gelblich gefärbte glänzende harte Prismen, die meistens concentrisch gruppirt sind. Es ist in Wasser und kaltem Alkohol fast völlig unlöslich, in siedendem Alkohol ziemlich schwer löslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 202°. Bei höherer Temperatur findet Zersetzung statt. Mit den Wasserdämpfen verflüchtigt

es sich nicht. Concentrirte wässerige Kalilauge wirkt selbst bei Siedehitze nicht darauf ein.

0,2519 Grm. gaben 0,5854 CO^2 = 0,15965 C, und 0,107 H^2O = 0,01177 H.

	Berechnet		Gefunden
C^{16}	192	63,57	63,38
H^{14}	14	4,63	4,68
O^6	96	31,80	—
	302	100,00.	

Einwirkung von Chloracetyl auf Hydropiperoïn. — Uebergiefst man gepulvertes Hydropiperoïn mit Chloracetyl, so findet anfänglich gar keine Einwirkung statt. Selbst wenn ein grofser Ueberschufs von Chloracetyl angewandt und damit auf den Siedepunkt des letzteren erwärmt wird, bleibt das Hydropiperoïn ungelöst und dem Anschein nach ganz unverändert. Bei längerem Stehen aber verändert es sein Aussehen und nach 24 Stunden ist es in eine zusammenhängende, undeutlich krystallinische Masse verwandelt, die selbst in siedendem Alkohol ganz unlöslich ist und durch Behandlung damit von einer etwa beigemengten Spur von unverändertem Hydropiperoïn leicht befreit werden kann. Das von der neuen Verbindung abgegossene überschüssige Chloracetyl gab bei der Zersetzung mit Wasser keinen Niederschlag. Die Analyse ergab die Formel $C^{16}H^{12}O^4Cl^2$.

I. 0,2825 Grm. gaben 0,5915 CO^2 = 0,16132 C, und 0,0912 H^2O = 0,01013 H.

II. 0,2707 Grm. gaben bei der Chlorbestimmung mit Kalk 0,2328 AgCl = 0,05759 Cl.

	Berechnet		Gefunden
C^{16}	192	56,64	57,10
H^{12}	12	3,54	3,59
Cl^2	71	20,94	21,27
O^4	64	18,88	—
	339	100,00.	

Die neue Verbindung ist demnach nicht, wie zu erwarten war, der Essigäther, sondern das Chlorid des Hydropiperoïns. Die Einwirkung des Chloracetyls hat zu einer Reaction Veranlassung gegeben, die bis jetzt eigentlich nur bei der Einwirkung der Chloride des Phosphors beobachtet ist. Wenn man von der Constitution der im Piperonal enthaltenen sauerstoffhaltigen Gruppe vorläufig abstrahirt und diesem die Formel $C^7H^5O^2.CHO$ giebt, so kommt dem Hydropiperoïn sehr wahrscheinlich die Formel $\begin{matrix} C^7H^5O^2.CH.OH \\ | \\ C^7H^5O^2.CH.OH \end{matrix}$ zu und die Einwirkung des Chloracetyls läfst sich dann durch die Gleichung:

$$\begin{matrix} C^7H^5O^2.CH.OH \\ | \\ C^7H^5O^2.CH.OH \end{matrix} + 2(CH^3.COCl) = \begin{matrix} C^7H^5O^2.CHCl \\ | \\ C^7H^5O^2.CHCl \end{matrix} + 2(CH^3.CO.OH)$$

ausdrücken, d. h. bei der Einwirkung des Chloracetyls tauschen sich die beiden Hydroxylatome gegen zwei Atome Chlor aus.

Das Hydropiperoïnchlorid ist in Wasser und Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur wie auch bei Siedehitze so gut wie unlöslich. Durch längeres Kochen mit Wasser wird es unter Bildung von Salzsäure zersetzt. Es färbt sich beim Erwärmen auf 150° schwach gelb, schmilzt bei 198° und fast bei derselben Temperatur tritt in der geschmolzenen Masse eine deutliche Gasentwickelung ein, nach deren Beendigung die Probe in eine dickflüssige, bräunliche, beim Erkalten nicht wieder erstarrende Masse verwandelt ist.

Einwirkung von Salpetersäure auf das Hydropiperoïn. — Uebergiefst man Hydropiperoïn mit concentrirter Salpetersäure, so findet schon in der Kälte Einwirkung statt. Es entwickeln sich rothe Dämpfe und es bildet sich ein roth gefärbtes Oel, welches sich bei gelindem Erwärmen löst. Aus der klaren Flüssigkeit schieden sich beim Stehen lange

gelbe Krystalle, beim Vermischen mit Wasser ein gelber Krystallbrei ab. Als dieser nach dem Auspressen zwischen Papier mit Wasser destillirt wurde, ging anfänglich eine ziemliche Menge einer krystallinischen Verbindung mit den Wasserdämpfen über, aber nach einiger Zeit destillirte nur noch reines Wasser, und als jetzt die Destillation unterbrochen wurde, setzten sich aus der rückständigen Lösung beim Erkalten lange Nadeln ab, die mit den Wasserdämpfen nicht flüchtig waren und durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser sehr leicht gereinigt werden konnten. Sie hatten die Zusammensetzung des *Mononitropiperonals*, $C^8H^5(NO^2)O^3$.

0,2112 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben 0,3802 CO^2 = 0,10369 C, und 0,0496 H^2O = 0,00551 H.

	Berechnet		Gefunden
C^8	96	49,23	49,10
H^5	5	2,57	2,61
N	14	7,18	—
O^5	80	41,02	—
	195	100,00.	

Um die Natur dieser Verbindung mit gröfserer Sicherheit festzustellen, haben wir sie direct aus dem Piperonal bereitet. Concentrirte Salpetersäure (1,4 spec. Gewicht) wirkt auf das Piperonal in der Kälte nur langsam ein, aber bei gelindem Erwärmen damit schmilzt es zunächst, verwandelt sich in ein schweres rothes Oel und löst sich dann klar auf. Die Lösung scheidet beim Eingiefsen in Wasser eine gelbe Krystallmasse ab, die sich in jeder Hinsicht der aus Hydropiperoïn erhaltenen gleich verhält.

Das auf die eine oder andere Weise bereitete Mononitropiperonal bildet lange farblose Nadeln, die am Lichte sich gelb färben. Es ist leicht löslich in siedendem Wasser und in Alkohol, fast unlöslich in kaltem Wasser. Es schmilzt bei 95,5° und läfst sich ohne Zersetzung sublimiren, ist aber in reinem Zustande nicht mit den Wasserdämpfen flüchtig.

Wir haben eben erwähnt, dafs bei der Destillation des rohen Mononitropiperonals aus Hydropiperoïn mit Wasser sich anfänglich ein Theil verflüchtigte. Die Kühlröhre erfüllte sich mit einer hellgelben krystallinischen Masse. Dasselbe beobachteten wir, als wir die aus Piperonal bereitete Verbindung in derselben Weise behandelten. Die mit den Wasserdämpfen flüchtige Substanz schmolz nahezu constant bei 138 bis 139°, also beträchtlich höher als das reine Mononitropiperonal. Wir haben dieselbe schon früher unter den Producten der Einwirkung von Salpetersäure auf die Piperinsäure beobachtet (vgl. diese Annalen CLII, 47). Ueber ihre Natur haben wir auch jetzt keinen genügenden Aufschlufs erhalten; denn als wir sie einige Male aus heifsem Wasser umkrystallisirt hatten, besafs sie den Schmelzpunkt und alle anderen Eigenschaften des Mononitropiperonals und hatte ihre Flüchtigkeit mit den Wasserdämpfen verloren. Danach scheint sie entweder eine lose Verbindung von Piperonal mit Mononitropiperonal, die sich beim Behandeln mit Wasser spaltet, oder ein isomerisches Nitropiperonal zu sein, welches beim Umkrystallisiren aus Wasser in die beständigere Modification übergeht.

Isohydropiperoïn, $C^{16}H^{14}O^{6}$.

Diese Verbindung entsteht bei der Einwirkung von Wasserstoff auf das Piperonal ungefähr in derselben Menge wie das Hydropiperoïn. Es unterscheidet sich von diesem besonders dadurch, dafs es in Alkohol und Wasser viel leichter löslich ist. In heifsem Alkohol löst es sich fast in jedem Verhältnifs, aber auch in kaltem ist es ziemlich leicht löslich. Es krystallisirt daraus in völlig farblosen, seideglänzenden, zu Büscheln vereinigten weichen Nadeln. Die heifs gesättigte wässerige Lösung gesteht beim Erkalten zu einer sehr voluminösen, aus langen, aber überaus feinen

Nadeln bestehenden Krystallmasse. Es schmilzt genau bei 135°, aber wenn man die geschmolzene und wieder erstarrte Masse von Neuem erhitzt, findet man den Schmelzpunkt regelmäfsig um 3° niedriger, bei 132°. Es läfst sich nicht sublimiren und ist nicht flüchtig mit den Wasserdämpfen.

I. 0,230 Grm. gaben 0,5386 CO^2 = 0,14689 C, und 0,0944 H^2O = 0,01048 H.

II. 0,2205 Grm. gaben 0,5158 CO^2 = 0,14067 C, und 0,093 H^2O = 0,01033 H.

III. 0,2112 Grm. gaben 0,0883 H^2O = 0,00981 H. Die Kohlenstoffbestimmung ging verloren.

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	III.
C^{16}	192	63,57	63,87	63,79	—
H^{14}	14	4,63	4,56	4,68	4,64
O^6	96	31,80	—	—	—
	302	100,00.			

Gegen Chloracetyl verhält sich das Isohydropiperoïn ganz anders als die isomerische Verbindung. Es löst sich, wenn ein grofser Ueberschufs von Chloracetyl angewandt wird, schon in der Kälte, sonst bei gelindem Erwärmen, ohne Entwickelung von Salzsäure klar darin auf. Nach einiger Zeit scheiden sich aus dieser Lösung grofse, sehr gut ausgebildete, farblose und durchsichtige Prismen aus, und nach etwa 24 stündigem Stehen ist in dem Chloracetyl keine feste Verbindung mehr gelöst. Trotzdem dafs die Erscheinungen bei der Bildung dieser Verbindung sehr von den beim Hydropiperoïn beobachteten abwichen, und dafs in Folge der langsamen Abscheidung auch das Aussehen des neuen Körpers etwas verschieden von dem des Hydropiperoïnchlorids war, konnten wir doch keine wesentlichen Unterschiede davon beobachten. Er war, wie dieses, in siedendem Alkohol und Wasser unlöslich, wurde durch längeres Kochen mit Wasser unter Bildung von Salzsäure zersetzt, färbte sich bei 150°, schmolz bei 198°

unter denselben Erscheinungen wie das Hydropiperoïnchlorid und besafs dieselbe Zusammensetzung.

I. 0,2478 Grm. gaben 0,5156 CO^2 = 0,14062 C, und 0,0815 H^2O = 0,00905 H.

II. 0,1454 Grm. gaben 0,125 AgCl = 0,0309 Cl.

	Berechnet		Gefunden
C^{16}	192	56,64	56,75
H^{12}	12	3,54	3,65
Cl^2	71	20,94	21,25
O^4	64	18,88	—
	399	100,00.	

Wir halten es hiernach für unzweifelhaft, dafs die beiden isomerischen Verbindungen bei der Einwirkung von Chloracetyl in dasselbe Chlorid übergehen.

Beim Behandeln des Isohydropiperoïns mit concentrirter Salpetersäure verhält es sich genau so, wie das Hydropiperoïn und liefert dasselbe Product. Wir haben letzteres in der oben beschriebenen Weise behandelt und mit Leichtigkeit reines Mononitropiperonal daraus erhalten.

Es ist schwer einzusehen, worin die Ursache der Verschiedenheit des Hydropiperoïns von dem Isohydropiperoïn liegt; aber es scheint eine charakteristische Eigenschaft der aromatischen Aldehyde zu sein, beim Behandeln mit Wasserstoff neben dem Alkohol immer zwei gleich zusammengesetzte wasserstoffärmere, in gewisser Hinsicht dem Pinakon entsprechende Verbindungen zu liefern. Dasselbe haben Samosadsky *) und später Rossel **) beim Anisaldehyd beobachtet, und in neuester Zeit hat Ammann ***) gefunden, dafs auch das Bittermandelöl neben dem Hydrobenzoïn von Zinin gleichzeitig eine damit isomerische Verbindung liefert.

*) Zeitschrift für Chemie N. F. III, 678 und IV, 643.

**) Diese Annalen CLI, 25.

***) Zeitschrift für Chemie N. F. VII, 83.

Piperonylalkohol, $C^8H^8O^3$.

Es ist schon oben erwähnt, dafs dieser Körper in der alkalischen Flüssigkeit gelöst bleibt und dieser durch Schütteln mit Aether entzogen werden kann. Beim Abdestilliren des Aethers bleibt er als ein dickflüssiges Oel zurück, welches über Schwefelsäure allmälig erstarrt. Er ist nicht flüchtig mit den Wasserdämpfen und kann deshalb durch Uebergiefsen mit Wasser und Destillation leicht von einer ihm möglicherweise noch beigemengten kleinen Quantität unangegriffenen Piperonals befreit werden. In ganz reinem und wasserfreiem Zustande bildet der Alkohol eine aus langen farblosen Krystallen bestehende Masse, deren constanter Schmelzpunkt bei 51° liegt. Er ist in Aether und Alkohol in jedem Verhältnifs, in heifsem Wasser ziemlich leicht, in kaltem schwerer löslich. Aus Wasser konnten wir ihn nie krystallisirt erhalten. Immer schied er sich ölförmig ab und erstarrte erst nach längerem Verweilen über Schwefelsäure. Bei der Destillation zersetzt er sich unter Abscheidung von Kohle und Bildung von Piperonal und anderen Producten.

0,2731 Grm. gaben 0,6295 CO^2 = 0,17168 C, und 0,136 H^2O = 0,01511 H.

	Berechnet		Gefunden
C^8	96	63,16	62,82
H^8	8	5,26	5,53
O^3	48	31,58	—
	152	100,00.	

Mit Chloracetyl und Chlorbenzoyl giebt der Piperonylalkohol dickflüssige Aether, welche wir aus Mangel an Material nicht genauer untersuchen konnten.

Die beiden isomeren Hydropiperoïne und der Piperonylalkohol sind nahezu die einzigen Producte, welche durch Einwirkung von Wasserstoff auf das Piperonal entstehen. Freilich erhielten wir, als wir die alkalische Flüssigkeit nach der

Entfernung des Alkohols ansäuerten und wieder mit Aether ausschüttelten, noch etwas eines braunen, theerartigen, in Alkalien löslichen Productes; aber die Quantität desselben war so aufserordentlich gering, dafs es nicht als ein wesentliches Zersetzungsproduct angesehen werden kann.

Wasserstoff im Entstehungszustand wirkt demnach auf das Piperonal genau so ein, wie auf das Bittermandelöl und andere aromatische Aldehyde. Die beiden Sauerstoffatome, welche das Piperonal aufserhalb der Gruppe CHO enthält, werden davon in keiner Weise afficirt.

2) *Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustand auf die Piperonylsäure.* — Reine Piperonylsäure wurde in Wasser vertheilt, Natriumamalgam hinzugesetzt und das Ganze am aufwärts gerichteten Kühler erhitzt. Da herausgenommene Proben nach mehrtägiger Einwirkung auf Zusatz von Salzsäure einen reichlichen Niederschlag gaben, der sich als unveränderte Piperonylsäure erwies, wurde die Operation zwei Wochen lang fortgesetzt, und immer wenn die Wasserstoffentwickelung schwächer wurde, eine neue Menge von Amalgam hinzugesetzt. Trotzdem war fast die ganze angewandte Säuremenge unverändert geblieben. Salzsäure bewirkte in der Lösung einen sehr starken, rein weifsen Niederschlag, der sich durch seinen Schmelzpunkt und durch die Eigenschaften des daraus bereiteten Calciumsalzes als völlig reine Piperonylsäure zu erkennen gab. Die von diesem Niederschlage abfiltrirte Lösung gab beim Schütteln mit Aether an diesen eine sehr kleine Menge einer anderen Säure ab, die in Wasser, besonders in siedendem, viel leichter löslich war, aus der concentrirten Lösung in kleinen farblosen und durchsichtigen Tafeln krystallisirte und schon bei 186° schmolz. Die Quantität, in welcher wir diese Säure erhielten, war so aufserordentlich gering, dafs wir nur diese Eigenschaften bestimmen und dadurch ihre Verschiedenheit von der Pipe-

ronylsäure nachweisen konnten. Zu einer Analyse reichte sie nicht aus. Da möglicherweise die Menge von Natronhydrat, welche sich bei der obigen Operation allmälig gebildet hatte, störend gewirkt und die weitere Einwirkung des Wasserstoffs verhindert haben konnte, behandelten wir die bei dem ersten Versuche wiedergewonnene Piperonylsäure nochmals zwei Wochen mit Natriumamalgam, jedoch mit dem Unterschiede, dafs wir von Zeit zu Zeit die Lösung mit Salzsäure neutralisirten. Dieser Versuch ergab aber ein noch ungünstigeres Resultat, denn jetzt liefsen sich kaum Spuren der neuen Säure nachweisen. Wir werden dadurch fast zu der Vermuthung geführt, dafs die sehr kleine Menge, welche wir bei dem ersten Versuche erhielten, gar nicht aus der Piperonylsäure entstanden, sondern dieser von Anfang an beigemengt gewesen sei. Auf jeden Fall aber folgt aus dieser Untersuchung, eben so wie aus der des Piperonals, dafs Wasserstoff im Entstehungszustand auf die beiden, den Körpern dieser Gruppe gemeinsamen Sauerstoffatome nicht einwirkt. Damit scheinbar im Widerspruch stehen die Versuche von Foster*), dem es leicht gelang, an die Piperinsäure zwei Wasserstoffatome anzulagern. Es schien uns von Wichtigkeit zu sein, durch directe Versuche festzustellen, ob die Hydropiperinsäure wirklich eine Hydroxysäure sei, oder ob der hinzugetretene Wasserstoff nur zur Aufhebung der doppelten Bindung zweier Kohlenstoffatome gedient habe und die Hydropiperinsäure demnach zu der Piperinsäure in derselben Beziehung, wie die Hydrozimmtsäure zur Zimmtsäure stehe. Wir haben zu dem Zweck den Hydropiperinsäureäther auf die von Foster angegebene Weise dargestellt, und diesen mit Chloracetyl erst in der Kälte und darauf längere Zeit in zugeschmolzenen Röhren bei 100° behandelt. Es fand

*) Diese Annalen CXXIV, 115.

keine Einwirkung statt, der Aether blieb ganz unverändert. Daraus darf man wohl den Schlufs ziehen, dafs auch bei der Bildung der Hydropiperinsäure die beiden in Frage stehenden Sauerstoffatome ganz unverändert bleiben. In Uebereinstimmung damit steht auch das in der ersten Abhandlung erwähnte Verhalten dieser Säure bei der Oxydation.

3) *Einwirkung von Barythydrat, verdünnter Salzsäure und Wasser auf die Piperonylsäure.* — Den Untersuchungen von Wichelhaus, Geuther, Frankland und Duppa und Anderen verdanken wir die Kenntnifs einer Classe von Säuren, in welchen, ähnlich wie bei den Acetonen, die Affinitäten eines mittleren Kohlenstoffatoms durch Sauerstoff gesättigt sind. Die gemeinsame Eigenschaft dieser sogenannten Acetonsäuren ist, beim Behandeln mit starken Basen leicht und zwar in der Regel unter Bildung von Acetonen zersetzt zu werden.

Da möglicherweise in den Körpern dieser Gruppe die Sauerstoffatome ebenfalls mit Kohlenstoff in ähnlicher Weise verbunden sein konnten, haben wir versucht, die Piperonylsäure durch Kochen mit überschüssigem Barythydrat und Wasser zu spalten; allein auch dieser Versuch ergab nur ein negatives Resultat. Nachdem das Kochen zwei Wochen lang fortgesetzt war, schied sich auf Zusatz von Salzsäure die ganze Menge der Piperonylsäure unverändert wieder ab.

Leichter wird die Säure durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren zersetzt. Bei 100° findet noch keine Einwirkung statt, aber bei 170° bildet sich in der klar und fast farblos bleibenden Flüssigkeit eine schwarze, an den Röhrenwänden zum Theil fest anhängende Masse. Nach zweistündigem Erhitzen wurde die Röhre geöffnet. Es war kein Druck bemerkbar. Die filtrirte wässerige Lösung enthielt, als einziges darin nachweisbares Product, *Protocatechusäure*, welche wir durch Eindampfen,

Schütteln mit Aether, Fällen mit essigsaurem Blei u. s. w. leicht in reinem Zustande erhalten und an ihren charakteristischen Eigenschaften erkennen konnten. Der schwarze Rückstand, von dem diese Lösung abfiltrirt war, gab beim Erwärmen mit Ammoniak an dieses eine gewisse Menge von nicht angegriffener Piperonylsäure ab, unter Zurücklassung einer festen schwarzen, in allen Lösungsmitteln völlig unlöslichen pulverigen Masse, die sich in jeder Hinsicht wie reine, fein zertheilte Kohle verhielt.

Diese Zersetzung der Piperonylsäure ist in hohem Grade auffällig, wenn man ihre Zusammensetzung mit der der Protocatechusäure vergleicht. Die beiden Säuren unterscheiden sich in ihren empirischen Formeln nur dadurch, dafs in der Piperonylsäure ein Kohlenstoffatom mehr enthalten ist. Bei der Reaction findet eine Umlagerung der Atome statt und merkwürdigerweise wird dabei Kohlenstoff in nicht oxydirtem Zustande, als freie Kohle, ausgeschieden, so dafs man den Endverlauf der Zersetzung durch die Gleichung

$$\underset{\text{Piperonylsäure}}{C^8H^6O^4} = \underset{\text{Protocatechusäure}}{C^7H^6O^4} + C$$

ausdrücken kann.

Wir wollen nicht behaupten, dafs die Reaction *glatt* nach dieser Gleichung verläuft, wiewohl es uns nicht möglich war, andere Zersetzungsproducte aufzufinden. Jedenfalls zeigt aber die Thatsache, dafs beim Oeffnen der Röhre nicht der geringste Druck bemerkbar und demnach keine Kohlensäure und kein Kohlenoxyd enstanden war, mit welcher ungewöhnlichen Festigkeit die beiden Sauerstoffatome gebunden sind.

Ganz ähnlich verhält sich die Piperonylsäure beim Erhitzen mit reinem Wasser, nur findet die Zersetzung erst bei höherer Temperatur statt. Bei 170° war noch keine Veränderung bemerkbar. Erst als wir die Temperatur langsam

auf 210° steigen liefsen, begann die Zersetzung und war bei dieser Temperatur dem Anschein nach in kurzer Zeit beendigt. Der Röhreninhalt hatte nach dem Erkalten genau dasselbe Aussehen, wie bei dem Versuche mit verdünnter Salzsäure, aber beim Oeffnen entwich stürmisch Kohlensäure. Es lag die Vermuthung nahe, dafs diese durch eine Spaltung der Protocatechusäure entstanden war. In diesem Falle mufste die wässerige Lösung Brenzcatechin enthalten, und in der That gab sie mit Eisenchlorid eine intensiv grüne Färbung, die durch Zusatz eines Tropfens Sodalösung in Violett überging. Essigsaures Blei gab einen starken Niederschlag. Dieser wurde abfiltrirt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat verdunstet. Es schieden sich beim Erkalten Krystalle ab, die noch gefärbt waren. Da wir die Schwierigkeiten kannten, kleinere Mengen von Brenzcatechin in völlig reinem und farblosem Zustande zu erhalten, haben wir zunächst einige Versuche mit Brenzcatechin von einem anderen Ursprunge, sehr wahrscheinlich aus Catechu bereitet, angestellt, und dabei in dem Toluol ein ausgezeichnetes Lösungs- und Reinigungsmittel aufgefunden. Darin ist es in der Wärme ziemlich leicht löslich und beim Erkalten krystallisirt es daraus in grofsen, farblosen Blättern. Die färbenden Substanzen, welche sich beim Abdampfen einer wässerigen Lösung von Brenzcatechin an der Luft bilden, sind dagegen in Toluol fast ganz unlöslich, und es wird deshalb selbst stark gefärbtes und sehr unreines Brenzcatechin in der Regel durch einmaliges Umkrystallisiren aus Toluol ganz farblos und in schönen Krystallen erhalten.

Als wir darauf unsere Verbindung in derselben Weise behandelten, erhielten wir Krystalle, welche dem reinen Brenzcatechin in jeder Hinsicht glichen. Der Schmelzpunkt derselben lag bei 102°, also etwas niedriger als der des Brenzcatechins nach den älteren Angaben (111 bis 112°);

allein unser reines Brenzcatechin von anderem Ursprung schmolz nach dem Umkrystallisiren aus Toluol genau bei derselben Temperatur. An einer Identität unserer Verbindung mit dem Brenzcatechin war nach diesen vergleichenden Untersuchungen durchaus nicht mehr zu zweifeln und wir hielten deshalb eine Analyse für überflüssig. — Der Rückstand, von dem die wässerige Lösung von Brenzcatechin abfiltrirt war, zeigte durchaus dasselbe Verhalten wie der beim Versuch mit Salzsäure erhaltene. Ammoniak zog daraus etwas unzersetzte Piperonylsäure aus und hinterliefs einen aus Kohle bestehenden Rückstand. — Das Ergebnifs dieses Versuches ist also im Wesentlichen dasselbe, wie das des vorigen. Der einzige Unterschied besteht darin, dafs bei der hier erforderlichen höheren Temperatur die Protocatechusäure nicht mehr beständig war, und aus diesem Grunde, anstatt derselben, ihre bekannten Spaltungsproducte Brenzcatechin und Kohlensäure gebildet wurden.

4) *Einwirkung von Phosphorchlorid auf das Piperonal.* — Bringt man Piperonal und Phosphorchlorid im Verhältnifs ihrer Moleculargewichte in einer Retorte zusammen, so findet die Einwirkung freiwillig statt, das Gemisch erwärmt sich, wird flüssig und bei nachheriger Destillation geht zuerst viel Phosphoroxychlorid über, dann steigt das Thermometer rasch auf über 200°, es destillirt zwischen 230 bis 240° eine ölige, in der Kälte nicht erstarrende Flüssigkeit über und nach kurzer Zeit zersetzt sich der Rückstand in der Retorte unter Abscheidung von Kohle. Die ölige Flüssigkeit ist unzweifelhaft Piperonalchlorid $C^8H^6O^2Cl^2$. Wir haben sie nicht in reinem Zustande erhalten können, weil sie nicht ohne Zersetzung destillirbar war. Als wir sie mit Wasser zusammenbrachten, um eine etwa noch vorhandene kleine Menge von Phosphoroxychlorid zu zerstören, fand nach kurzer Zeit Zersetzung statt; es bildete sich Salzsäure und das Oel erstarrte wieder

zu Piperonal. Ein ähnliches Verhalten zeigt bekanntlich auch das Benzolchlorid $C^6H^5.CHCl^2$, nur dafs bei diesem die Zersetzung mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam erfolgt. Dagegen hat Henry *) vor Kurzem beim Anisalchlorid genau dasselbe Verhalten beobachtet.

In der Hoffnung, durch einen Ueberschufs von Phosphorchlorid auch die beiden aufserhalb der Gruppe CHO im Piperonal enthaltenen Sauerstoffatome zu eliminiren, brachten wir in derselben Weise, wie bei dem ersten Versuche, 1 Mol. Piperonal mit 3 Mol. Phosphorchlorid zusammen. Auch hier fand schon in der Kälte Reaction statt, aber sie erstreckte sich augenscheinlich nicht weiter als bei der Anwendung von 1 Mol. Phosphorchlorid; denn nach Beendigung der Einwirkung war die gröfste Menge des letzteren noch unverändert vorhanden. Als wir jetzt aber gelinde erwärmten, begann die Reaction von Neuem, es entwickelten sich Ströme von Salzsäure, die Masse wurde rasch ganz flüssig und bei fortgesetztem Erwärmen destillirte zuerst eine ansehnliche Menge von Phosphorchlorür über, welches wir sowohl durch seinen Siedepunkt, als auch durch die Zersetzung mit Wasser, bei welcher phosphorige Säure entstand, als solches mit Sicherheit erkannten. Dann stieg das Thermometer über 100°; es destillirte Phosphoroxychlorid über und schliefslich blieb in der Retorte eine ölige Flüssigkeit, welche auch nach längerem Stehen nicht erstarrte, bei ungefähr 280° siedete, sich dabei aber grofsentheils zersetzte. Als wir dieses von Phosphorchloriden so viel wie möglich befreite Oel an feuchter Luft stehen liefsen, stiefs es nach einiger Zeit schwache Nebel von Salzsäure aus und an den Gefäfswänden setzten sich farblose Krystalle ab. In kaltes Wasser geschüttet sinkt es anfänglich unter und bleibt eine kurze Zeit unverändert;

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft II, 666.

aber bald tritt eine ähnliche, nur weniger lebhafte Erscheinung ein, wie man sie bei der Zersetzung des Chloracetyls mit Wasser beobachtet. Auf der Oberfläche des Oeles bilden sich Gasblasen, welche einen Theil desselben mit in die Höhe reifsen, aber rasch von dem Wasser absorbirt werden und dann ein Sinken der Oeltropfen veranlassen. Diese Erscheinung dauert aber nur kurze Zeit, dann verwandelt sich das Oel plötzlich in eine vollständig feste weifse krystallinische Masse, die man mit kaltem Wasser ohne erheblichen Verlust auswaschen kann. In dem abfiltrirten Wasser ist dann eine grofse Menge von Salzsäure enthalten.

Das krystallinische Product kann weder aus Wasser noch aus Alkohol umkrystallisirt werden, weil es sich beim Erwärmen damit rasch unter Entwickelung von Kohlensäure und Bildung von Salzsäure zersetzt. In schönen Krystallen erhält man es, wenn man es in wenig Alkohol in der Kälte auflöst und die Lösung bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt. Nach wenig Augenblicken erfüllt sich dann die Flüssigkeit mit langen glänzenden, völlig farblosen Nadeln. Auch aus Toluol läfst es sich in Nadeln krystallisirt erhalten. Der Schmelzpunkt der direct erhaltenen Krystallmasse, wie auch der aus Alkohol und Toluol abgeschiedenen Nadeln lag bei 90°.

Zur Analyse wurden die aus Alkohol mit Wasser abgeschiedenen und durch mehrtägiges Verweilen im Vacuum neben Schwefelsäure getrockneten Krystalle benutzt.

I. 0,2832 Grm. gaben 0,4236 CO^2 = 0,11553 C, und 0,0525 H^2O = 0,00583 H.

II. 0,2043 Grm. gaben 0,3086 CO^2 = 0,08416 C, und 0,0360 H^2O = 0,004 H.

III. 0,2048 Grm. gaben 0,3166 CO^2 = 0,08635 C, und 0,035 H^2O = 0,00389 H.

IV. 0,2342 Grm. gaben 0,2927 AgCl = 0,07241 Cl.

Berechnet			Gefunden				Berechnet		
			I.	II.	III.	IV.			
C^8	96	40,51	40,80	41,19	42,16	—	C^8	96	43,83
H^6	6	2,53	2,06	1,95	1,90	—	H^4	4	1,82
Cl^2	71	29,96	—	—	—	30,92	Cl^2	71	32,42
O^4	64	27,00	—	—	—	—	O^3	48	21,93
	237	100,00.						219	100,00.

Trotzdem dafs die analysirte Verbindung alle Charaktere eines chemisch reinen Körpers besafs, stimmten die bei der Analyse erhaltenen Zahlen weder unter sich, noch mit einer Formel hinreichend scharf überein; aber die obige Zusammenstellung läfst uns über die Natur der Verbindung nicht in Zweifel. Die gefundenen Zahlen liegen in der Mitte zwischen den von den Formeln $C^8H^4Cl^2O^3$ und $C^8H^4Cl^2O^3 + H^2O$ verlangten, die Analyse III und die Chlorbestimmung passen sehr genau für die Formel $C^8H^4Cl^2O^3 + {}^1/_2\,H^2O$. Die ursprüngliche Verbindung ist demnach offenbar ein dem Chloralhydrat analoger Körper, ein Hydrat des *Dichlorpiperonals* $C^8H^4Cl^2O^3 + H^2O$; aber dieses Hydrat geht beim Verweilen im Vacuum neben Schwefelsäure sehr langsam in die wasserfreie Verbindung über.

Mit dieser Auffassung stehen auch die bei der Bildung des Körpers beobachteten Erscheinungen vollkommen im Einklang. Von den angewandten 3 Mol. Phosphorchlorid wirkt in der Kälte nur 1 Mol. ein und verwandelt das Piperonal in Piperonalchlorid:

$$\underset{\text{Piperonal}}{C^7H^5O^2.CHO} + PCl^5 = \underset{\text{Piperonalchlorid}}{C^7H^5O^2.CHCl^2} + PCl^3O.$$

Auf dieses wirken beim Erwärmen die beiden anderen Molecule Phosphorchlorid ein; aber dabei findet, wie das Auftreten von Salzsäure und die Bildung von Phosphorchlorür beweist, nur eine Substitution von Wasserstoff durch Chlor statt und es bildet sich *Dichlorpiperonalchlorid*:

$$\underset{\text{Piperonalchlorid}}{C^7H^5O^2.CHCl^2} + 2\,PCl^5 = \underset{\text{Dichlorpiperonalchlorid}}{C^7H^3Cl^2O^2.CHCl^2} + 2\,PCl^3 + 2\,ClH.$$

Wir haben viele Zeit darauf verwandt, das directe Product der Reaction in einem zur Analyse geeigneten Zustande zu erhalten; die Eigenschaft desselben, sich beim Erhitzen für sich und schon in Berührung mit der Luft unter Bildung von Salzsäure zu zersetzen, machten jedoch alle unsere Bemühungen vergeblich.

Beim Zusammentreffen des Dichlorpiperonalchlorids mit kaltem Wasser zersetzt es sich in derselben Weise, wie das Piperonalchlorid, unter Bildung von Salzsäure und Dichlorpiperonal

$$C^7H^3Cl^2O^2.CHCl^2 + H^2O = C^7H^3Cl^2O^2.CHO + 2ClH,$$

welches seinerseits sich mit einem zweiten Molecul Wasser zu dem obigen Hydrat vereinigt.

Das Phosphorchlorid wirkt demnach ebenfalls nicht auf die beiden Sauerstoffatome aufserhalb der Aldehydgruppe CHO ein.

5) *Einwirkung von heifsem Wasser auf das Dichlorpiperonal.* — Beim Erwärmen mit Wasser löst sich das Dichlorpiperonal ziemlich rasch auf. Dabei entwickelt sich ein Gas, welches durch Einleiten in Barytwasser leicht als Kohlensäure erkannt wurde, und die Lösung enthält nachher, neben einer grofsen Menge von freier Salzsäure, einen in Wasser leicht löslichen Körper, der sich erst, wenn die Flüssigkeit auf ein sehr kleines Volumen verdampft ist, in gelb oder braun gefärbten Krystallen abscheidet. Bei der Zersetzung einer gröfseren Quantität von Dichlorpiperonal schien es uns vortheilhaft, die Luft abzuhalten. Deshalb schlossen wir dasselbe mit Wasser in Röhren ein und erhitzten diese im Wasserbade, bis vollständige Lösung stattgefunden hatte, was regelmäfsig nach ganz kurzer Zeit der Fall war. Beim Oeffnen der Röhren war starker Druck bemerkbar und die farblose Lösung, welche beim Ausgiefsen wie Champagner schäumte, lieferte beim Verdunsten den neuen Körper in sehr schönen, aber noch schwach gefärbten Kry-

stallen, die in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich waren und durch Umkrystallisiren daraus nur schwierig farblos erhalten werden konnten. Auch hier erwies sich das Toluol als ein vorzügliches Reinigungsmittel; nach einmaligem Umkrystallisiren daraus war die neue Verbindung ganz farblos. Sie enthielt kein Chlor. Die Analyse ergab die Formel $C^7H^6O^3$.

I. 0,175 Grm. gaben 0,3939 CO^2 = 0,10743 C, und 0,0692 H^2O = 0,00769 H.

II. 0,226 Grm. gaben 0,5088 CO^2 = 0,13876 C, und 0,091 H^2O 0,01011 H.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C^7	84	60,87	61,38	61,39
H^6	6	4,35	4,39	4,47
O^3	48	34,78	—	—
	138	100,00.		

Die Bildung eines Körpers von dieser Zusammensetzung aus dem Dichlorpiperonal ist leicht verständlich. Sie erfolgt nach der Gleichung

$$C^8H^4Cl^2O^3 + 2\,H^2O = C^7H^6O^3 + CO^2 + 2\,HCl$$

und der Procefs verläuft ganz glatt, ohne jegliche Bildung von Nebenproducten.

Die neue Verbindung krystallisirt aus Wasser in sehr schönen, meist concentrisch vereinigten glänzenden flachen Krystallen, die genau bei 150° schmelzen. Schon bei dieser Temperatur tritt Bräunung ein und bei stärkerem Erhitzen findet Zersetzung unter Abscheidung von Kohle statt. In Wasser, Alkohol und Aether ist sie sehr leicht, in siedendem Toluol ziemlich schwer, in kaltem fast gar nicht löslich. Ihre wässerige Lösung färbt sich auf Zusatz eines Tropfens Eisenchlorid intensiv und sehr rein grün. Diese Farbe geht auf Zusatz von sehr wenig Sodalösung in Violett, auf Zusatz von mehr Sodalösung in ein prachtvolles Roth über. Mittelst dieser aufserordentlich scharfen Reaction lassen sich noch kaum sichtbare Spuren der neuen Verbindung erkennen.

Was die Constitution dieses Körpers anbetrifft, so ist derselbe isomerisch mit der Salicylsäure, der Oxy- und der Paraoxybenzoësäure; aber er mufs ganz anders constituirt sein, als diese, denn er ist keine Säure. Freilich reagirt die wässerige Lösung schwach sauer; aber wenn man sie mit überschüssigem kohlensaurem Natrium versetzt und dann mit Aether ausschüttelt, nimmt dieser die Verbindung auf und hinterläfst sie beim Verdunsten in freiem unverändertem Zustande. Die Bildung des neuen Körpers aus einem Aldehyd macht es sehr wahrscheinlich, dafs er selbst noch die Aldehydgruppe CHO enthält, und wenn man aufserdem die nahe Beziehung berücksichtigt, in welcher er zu der Protocatechusäure stehen mufs, da er dieselben Reactionen wie diese giebt, so kann es kaum zweifelhaft erscheinen, dafs die neue Verbindung das *Aldehyd der Protocatechusäure* und nach der Formel $C^6H^3\begin{cases}OH\\OH\\CHO\end{cases}$ constituirt ist. In der That besitzt sie viele der characteristischen Eigenschaften der Aldehyde. Aus einer ammoniakalischen Silberlösung reducirt sie das Silber als glänzenden Metallspiegel. Mit sauren schwefligsauren Alkalien konnten wir eine krystallisirende Verbindung nicht erhalten; aber eine Verbindung scheint sich zu bilden, denn der Lösung in saurem schwefligsaurem Natrium wird durch Schütteln mit Aether der Körper nicht wieder entzogen. Wahrscheinlich ist die Verbindung nur leicht löslich. Zur Bestätigung der obigen Annahme schien es uns vor Allem wichtig zu sein, den neuen Körper durch Oxydation glatt in Protocatechusäure überzuführen. Dazu konnten wir uns indefs der gewöhnlichen Oxydationsmittel, wie Salpetersäure, chromsaures Kalium und Schwefelsäure u. s. w., nicht bedienen, weil alle diese Körper die Protocatechusäure selbst aufserordentlich leicht zerstören. Wir versuchten überman-

gansaures Kalium, erhielten damit indefs nur ein zweifelhaftes Resultat. Es schien Protocatechusäure entstanden zu sein, aber wir konnten dieselbe aus dem Producte nicht in reinem Zustande isoliren. Ganz glatt und ohne Bildung von secundären Producten verläuft die Oxydation aber bei Anwendung von schmelzendem Kalihydrat. Trägt man in dieses bei möglichst niedriger Temperatur die neue Verbindung ein, so findet anfänglich Färbung statt, aber bald entwickelt sich Wasserstoff und die Masse wird wieder ganz farblos. Nach dem Erkalten wurde sie in verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit Aether ausgeschüttelt und der Aether abdestillirt. Es blieb eine schwach gelb gefärbte Krystallmasse zurück, welche aus Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirt wurde. Beim Erkalten der wässerigen Lösung schieden sich schöne farblose Nadeln ab, die bei 199° schmolzen und die Zusammensetzung der Protocatechusäure $C^7H^6O^4 + H^2O$ hatten.

0,356 Grm. verloren bei 100° 0,037 Wasser und gaben dann 0,6364 CO^2 = 0,17356 C, und 0,111 H^2O = 0,01233 H.

	Berechnet		Gefunden
C^7	84	48,83	48,75
H^6	6	3,49	3,46
O^4	64	37,21	—
H^2O	18	10,47	10,39
	172	100,00.	

Auch in anderer Hinsicht erwies sich diese Säure als identisch mit der Protocatechusäure. Sie gab mit Eisenchlorid die intensiv grüne Reaction, und die Lösung ihres Baryumsalzes färbte sich, wie Barth es beim protocatechusauren Baryum gefunden hat, auf Zusatz eines Tropfens einer Eisenoxydullösung schön violett.

6) *Einwirkung von Phosphorchlorid auf die Piperonylsäure.* — Wenngleich das Verhalten der Verbindung $C^7H^6O^3$ gegen schmelzendes Kalihydrat es ziemlich unzweifelhaft macht, dafs sie das Aldehyd der Protocatechusäure ist, so schien es uns doch von Wichtigkeit zu sein, durch eine

Untersuchung der Piperonylsäure in derselben Weise nach einer Bestätigung dafür zu suchen. Wenn, was im Voraus als sehr wahrscheinlich erschien, die Piperonylsäure sich gegen Phosphorchlorid in analoger Weise verhält, so mufs durch Einwirkung von 1 Mol. Phosphorchlorid *Piperonylchlorid* $C^8H^5O^3Cl$

$$C^8H^6O^4 + PCl^5 = C^8H^5O^3Cl + PCl^3O + ClH$$

entstehen und dieses mit noch zwei Mol. Phosphorchlorid *Dichlorpiperonylchlorid* $C^8H^3Cl^2O^3Cl$

$$C^8H^5O^3Cl + 2\,PCl^5 = C^8H^3Cl^2O^3.Cl + 2\,PCl^3 + 2\,ClH$$

geben. Aus dieser Verbindung mufs durch Zersetzung mit kaltem Wasser *Dichlorpiperonylsäure*

$$C^8H^3Cl^2O^3Cl + H^2O = C^8H^4Cl^2O^4 + ClH$$

und endlich durch Kochen mit Wasser Salzsäure, Kohlensäure und *Protocatechusäure*

$$C^8H^4Cl^2O^4 + 2\,H^2O = C^7H^6O^4 + 2\,ClH + CO^2$$

entstehen. Das Verhältnifs von Aldehyd und Säure, in welchem die beiden ursprünglichen Verbindungen zu einander stehen, mufs sich auch bei den Endproducten der successiven Zersetzungen wieder finden.

Der Versuch hat diese Voraussetzung vollkommen bestätigt. Als wir 1 Mol. Piperonylsäure mit 3 Mol. Phosphorchlorid gelinde erwärmten, traten im Wesentlichen dieselben Erscheinungen wie beim Piperonal auf. Es entwickelte sich Salzsäure, Phosphorchlorür und Phosphoroxychlorid destillirten ab und in der Retorte blieb eine fast farblose, beim Erkalten nicht erstarrende Flüssigkeit, die an feuchter Luft Salzsäurenebel abgab und sich mit kaltem Wasser sehr rasch in Salzsäure und eine weifse, in kaltem Wasser wenig lösliche chlorhaltige Säure (Dichlorpiperonylsäure?) zersetzt. Diese Säure wird schon durch längere Berührung mit kaltem Wasser weiter zersetzt, beim Erwärmen mit Wasser läfst sie sich sehr rasch unter stürmischer Entwickelung von Kohlen-

säure, und man erhält eine ganz farblose Lösung, welche nur Salzsäure und Protocatechusäure und selbst nicht einmal Spuren von Nebenproducten enthält. Die Reactionen verlaufen demnach wie beim Piperonal ganz glatt. Man braucht die wässerige Lösung nur auf ein geringes Volumen zu verdunsten, beim Erkalten scheidet sich dann chemisch reine farblose Protocatechusäure ab. Die so erhaltene Säure schmolz bei 199° und gab alle Reactionen der Protocatechusäure. Wir haben sie, um jeden Zweifel zu beseitigen, auch noch analysirt.

0,4809 Grm. verloren bei 100° 0,0505 Wasser und gaben dann 0,8653 CO^2 = 0,23599 C, und 0,1515 H^2O = 0,01683 H.

	Berechnet		Gefunden
C^7	84	48,83	49,07
H^6	6	3,49	3,49
O^4	64	37,21	—
H^2O	18	10,47	10,50
	172	100,00.	

Nach diesen Versuchen darf es, wie wir glauben, als bewiesen angesehen werden, dafs die aus dem Piperonal erhaltene Verbindung das Aldehyd der Protocatechusäure ist. Sie repräsentirt eine neue Klasse von Aldehyden, von der bis jetzt kein Glied mit Sicherheit bekannt war; denn die Existenz des Glycerinsäurealdehyds, den Socoloff*) erhalten zu haben glaubt, ist durch die schönen Untersuchungen von Heintz**) sehr zweifelhaft geworden. Das neue Aldehyd steht in naher Beziehung zum Bittermandelöl und zur salicyligen Sänre:

$C^6H^5.CHO$	$C^6H^4\{^{OH}_{CHO}$	$C^6H^3\{^{OH}_{OH}_{CHO}$
Bittermandelöl	Salicylige Säure	Protocatechusäurealdehyd

*) Diese Annalen CL, 167.

**) Daselbst CLVII, 295.

Wir haben auch versucht, die bei successiver Einwirkung von Phosphorchlorid und Wasser auf die Piperonylsäure entstehenden intermediären Producte in reinem, zur Analyse geeignetem Zustande darzustellen; aber wir begegneten hier noch gröfseren Schwierigkeiten, wie bei den analogen Derivaten des Piperonals, weil die Neigung, sich mit Wasser zu zersetzen und schliefslich in Protocatechusäure überzugehen, bei ihnen noch gröfser war, und die vollständige Trennung von den Chloriden des Phosphors nicht wohl anders, als mit Wasser ausgeführt werden konnte. Aus diesem Grunde führten die Versuche zur Reindarstellung des directen Productes der Einwirkung zu gar keinem Resultat. Wir versuchten die Chloride des Phosphors durch vorsichtiges Erwärmen des Productes in einem Strom von trockener Kohlensäure zu verjagen, aber dabei fand schliefslich Schwärzung statt. Leichter schien es zu sein, die durch Zersetzung mit kaltem Wasser gebildete chlorhaltige Säure rein zu erhalten. Wir haben dieselbe unmittelbar nach der Bildung abfiltrirt, mit kaltem Wasser kurze Zeit gewaschen, dann im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und analysirt. Ein genaues Resultat war indefs auch hier nicht zu erwarten, da schon beim Waschen mit kaltem Wasser augenscheinlich weitere Zersetzung stattfand; denn das ablaufende Wasser reagirte mit Eisenchlorid beständig auf Protocatechusäure.

I. 0,2021 Grm. gaben 0,3589 CO^2 = 0,09788 C, und 0,0365 H^2O = 0,00406 H.

II. 0,2212 Grm. gaben 0,1503 AgCl = 0,03718 Cl.

	Berechnet		Gefunden		Berechnet		
C^8	96	44,34	48,43	C^8	96	40,85
H^5	5	2,31	2,01	H^4	4	1,70
Cl	35,5	16,40	16,81	Cl^2	71	30,21
O^5	80	36,95	—	O^4	64	27,24
	216,5	100,00.			235	100,00.

Diese Analyse zeigt, dafs die analysirte Substanz jedenfalls keine Dichlorpiperonylsäure mehr war; besser passen

die Zahlen, und der gefundene Chlorgehalt sogar mit hinreichender Genauigkeit, für eine Verbindung $C^8H^5ClO^5$, welche aus der Dichlorpiperonylsäure durch den Austausch eines Chloratoms gegen ein Atom Hydroxyl entstanden ist. Wir legen indefs auf diese Analysen wenig Werth, da die Substanz nothwendig unrein sein mufste; denn die Zersetzung, welche beim Auswaschen mit Wasser nachweisbar stattfand, mufste beim nachherigen Trocknen sich fortsetzen und in Folge davon die trockene Substanz Protocatechusäure beigemengt enthalten.

7) *Schlufsfolgerungen.* — In der ersten Abhandlung über diese Untersuchungen hat der Eine von uns die Vermuthung ausgesprochen, dafs das Piperonal nach einer der beiden Formeln

$$C^6H^3\begin{cases}\overset{''}{O}^2\\ CH^2.CHO\end{cases} \quad \text{oder} \quad C^6H^3\begin{cases}\overset{''}{O}^2\\ CH^2\\ CHO\end{cases}$$

constituirt sei, und dafs die beiden, dieser ganzen Gruppe von Körpern gemeinsamen Sauerstoffatome in ähnlicher Weise wie im Chinon gebunden seien. Die Resultate der in dieser Abhandlung beschriebenen Versuche widerlegen diese Ansicht vollständig.

Von den vielen anderen Constitutionsformeln, welche man für das Piperonal und die Piperonylsäure aufstellen kann, entspricht, wie wir glauben, nur eine Art den sämmtlichen, zum Theil sehr merkwürdigen Reactionen, welche diese Körper zeigen. Es sind dieses die Formeln

$$C^6H^3\begin{cases}O\\ O\\ CHO\end{cases}\!\!>CH^2 \quad \text{und} \quad C^6H^3\begin{cases}O\\ O\\ CO.OH\end{cases}\!\!>CH^2$$

Piperonal Piperonylsäure

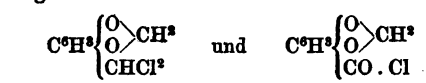
nach welchen das Piperonal als der Methylenäther des Protocatechualdehyds und die Piperonylsäure als Methylenprotocatechusäure aufzufassen ist. Diese Formeln erklären zunächst das Verhalten gegen Wasserstoff im Entstehungszu-

stand; denn ein Aldehyd von dieser Constitution kann nicht mehr Wasserstoff als jedes andere Aldehyd aufnehmen und auf eine so constituirte Säure kann Wasserstoff überhaupt nicht einwirken.

Die Beständigkeit der Piperonylsäure beim Kochen mit Barythydrat steht gleichfalls mit dieser Formel im Einklang, denn derartige Phenoläther werden dadurch nicht zersetzt.

Das sehr auffällige Verhalten der Piperonylsäure beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure oder Wasser läfst sich allerdings nicht aus der obigen Formel als nothwendig voraussagen, aber mittelst derselben doch leicht erklären. Unter den Bedingungen des Versuchs, hoher Temperatur und starkem Druck, wird die Neigung der beiden fest in den Benzolkern eingetretenen Sauerstoffatome, sich mit den beiden in der Nähe befindlichen Wasserstoffatomen des Methylens zu Hydroxyl zu verbinden, so grofs, dafs das Kohlenstoffatom eliminirt wird.

Vor Allem aber sprechen das Verhalten gegen Phosphorchlorid und die Zersetzung der dabei entstehenden Producte durch Wasser für diese Formeln. Die ersten Producte der Einwirkung sind

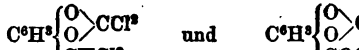


Piperonalchlorid und Piperonylchlorid.

Auf Körper von dieser Constitution kann überschüssiges Phosphorchlorid nicht mehr Sauerstoff eliminirend einwirken. Die schönen Untersuchungen von Henry *) haben bewiesen, dafs der zwei Kohlenstoffgruppen verbindende Sauerstoff (der Aethersauerstoff) nicht von Phosphorchlorid angegriffen wird, dafs vielmehr das Phosphorchlorid auf Aether, wenn über-

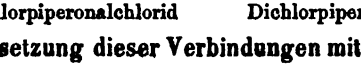
*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft II, 710; III, 704 und diese Annalen CLVI, 174.

haupt, nur substituirend einwirkt. Das ist auch hier der Fall. Bei der Einwirkung von noch zwei Moleculen Phosphorchlorid auf die beiden obigen Verbindungen werden die beiden Wasserstoffatome der Methylengruppe durch Chlor ersetzt. Man erhält



Dichlorpiperonalchlorid und Dichlorpiperonylchlorid

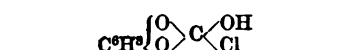
und durch Zersetzung dieser Verbindungen mit kaltem Wasser



Dichlorpiperonal und Dichlorpiperonylsäure.

Ein Blick auf die Formeln zeigt, dafs Körper von dieser Constitution gegen Wasser aufserordentlich unbeständig sein müssen, denn sie enthalten Chlor an oxydirtem Kohlenstoff, ähnlich wie im Chlorkohlenoxyd, gebunden. Sie müssen sich beim Behandeln mit Wasser ähnlich wie dieses zersetzen, und das ist in der That der Fall. Durch Austausch der beiden Chloratome gegen Sauerstoff könnten vorübergehend complicirte Kohlensäureäther

entstehen; aber diese müssen, aller Analogie nach, bei Gegenwart von Wasser sehr wenig beständig sein und sich in Kohlensäure und Protocatechualdehyd resp. Protocatechusäure zersetzen. Die aus der Piperonylsäure mit kaltem Wasser erhaltene und analysirte chlorhaltige Säure ist vielleicht ein nach der Formel



zusammengesetztes intermediäres Zersetzungsproduct.

Man sieht, dafs alle Reactionen mit der von uns angenommenen Constitution der Verbindungen im Einklang stehen

und sich gröfstentheils als eine nothwendige Folge derselben ergeben. Wir glauben, dafs diese Auffassung die einzige ist, welche das Verhalten der Körper in ungezwungener und genügender Weise erklärt; aber wir verhehlen uns durchaus nicht, dafs unsere Versuche noch keinen unantastbaren Beweis für die Richtigkeit dieser Ansicht geben. Ein solcher Beweis wird nur durch die Synthese der Verbindungen zu liefern sein. Wir sind im Augenblick damit beschäftigt, die Methylenprotocatechusäure aus der Protocatechusäure zu bereiten und werden in einer dritten Abhandlung über diese Versuche berichten.

Tübingen, Juni 1871.

Notizen zur organischen Analyse;

von *Hugo Schiff.*

1) *Volumetrische Bestimmung des typischen Wasserstoffs in Ammoniakbasen.*

In den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft 1870, S. 767 giebt A. W. Hofmann eine auf Bildung der entsprechenden Isonitrile und Senföle beruhende Methode zur Diagnose primärer, secundärer und tertiärer Amine. Wo diese Methode nicht ausreichend sei, glaubt Hofmann nur die Reaction der Alkoholjodüre empfehlen zu können; aber er vergifst nicht, auch die Nachtheile dieser letzteren Methode hervorzuheben, dafs man nämlich mit gröfseren Mengen arbeiten müsse, öfters gemengte Producte erhalte und man schliefslich nach der Reinigung noch eine Gewichtsanalyse vorzunehmen habe. Ein weiterer Mifsstand ist es, dafs man

in denjenigen Fällen, wo es sich um Bestimmung der Gesammtzahl typischer Wasserstoffatome handelt, für jedes Wasserstoffatom jene Operation aufs Neue vorzunehmen gezwungen ist.

Eine in vielen Fällen ausreichende sehr einfache Methode habe ich bereits im Jahre 1864 in meiner ersten Abhandlung über die Producte der Einwirkung der Aldehyde auf Aminbasen *) kurz angedeutet. Ich schliefse jene Abhandlung mit der Bemerkung : „Bei Einwirkung der Aldehyde auf organische Basen wird sämmtlicher noch ersetzbare Wasserstoff durch die Aldehydresidua ersetzt, und es ist diese Reaction sehr wohl anwendbar, um mit einem einzigen Versuch die Anzahl noch vorhandener typischer Wasserstoffe kennen zu lernen. Die Ausführung des Versuchs kann mittelst eines Titrirverfahrens geschehen."

Diese Bemerkung und das angedeutete Verfahren ist wohl der Aufmerksamkeit der Chemiker entgangen, und ich erlaube mir daher etwas ausführlicher auf diese sehr leicht und schnell ausführbare Bestimmungsmethode für typischen Wasserstoff in Aminbasen zurückzukommen.

Die Einwirkung der Aldehyde auf primäre und secundäre Amine erfolgt, wie ich früher dargethan habe, nach den allgemeinen Gleichungen :

$$(R.NH^2) + C^nH^mO = H^2O + (R.N.C^nH^m) \text{ und}$$

$$\begin{matrix} R^2.NH \\ R^2.NH \end{matrix} + C^nH^mO = H^2O + \begin{matrix} R^2.N \\ R^2.N \end{matrix}\Big\rangle C^nH^m.$$

Diese Reactionen vollziehen sich bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur so vollständig, dafs in einzelnen Fällen das ausgeschiedene Wasser bis auf ein Geringes der berechneten Menge entsprach. Nicht alle Aldehyde gehen mit gleicher Leichtigkeit in diese Reaction ein. Dasjenige

*) Diese Annalen Suppl.-Bd. III, 370.

Aldehyd, welches sich in dieser Beziehung am Meisten empfiehlt und welches auch bezüglich der Leichtigkeit der Reindarstellung, der relativen Unveränderlichkeit, der geringeren Flüchtigkeit und des höheren Moleculargewichts für quantitative Bestimmungen am Ehesten geeignet ist, ist das *Oenanthaldehyd.* Ich habe dessen Dichtigkeit neuerdings zu 0,8257 bei 13° bestimmt, wonach sich das Molecularvolum zu 139 berechnet.

139 Volume Oenanthol scheiden also nach obigen Gleichungen *zwei* Atome Wasserstoff in der Form von Wasser ab, 0,7 CC. entspricht also 0,01 Grm. H. Wägt man das Moleculargewicht einer Base oder dessen Multiplum in Centigrammen ab, so geben je 0,7 CC. der zur vollständigen Reaction verbrauchten Oenantholmenge *ein* Atom typischen Wasserstoffs an. Löst man 69,5 CC. Oenanthol in Benzin zu 100 CC., so entspricht jeder Cubikcentimeter *einem* Centigramm typischen Wasserstoffs.

Die Ausführung des Versuchs ist eine sehr einfache. In einem kleinen Reagenzcylinder wägt man 2 bis 4 Grm. der Base ab, löst dieselbe im 2- bis 3 fachen Volum Benzin, fügt einige Gramme geschmolzenen Chlorcalciums in erbsengrofsen Stückchen zu und läfst nun das Oenanthol oder dessen Lösung in Benzin aus einer wohlcalibrirten, in $^1/_{50}$ CC. getheilten Bürette tropfenweise zufliefsen. Jeder Tropfen bringt durch Wasserausscheidung eine starke Trübung hervor, welche durch das Chlorcalcium bei schwachem Schütteln sogleich beseitigt wird. Sobald das Oenanthol keine Trübung mehr bewirkt, ist der Versuch beendet.

Ich habe derartige Bestimmungen mit Amylamin, Diamylamin, Anilin, Toluidin, Aethylanilin, Naphtylamin und Toluylendiamin ausgeführt und lasse einige als Beispiele hier folgen:

Anilin. — Constant bei 185 bis 186° siedend, aber doch noch etwas Toluidin enthaltend:

2,312 Grm. verbrauchen 3,4 CC. Oenanthol; berechnet 3,45 CC.

2,240 Grm. verbrauchen 3,25 CC. Oenanthol; berechnet 3,34 CC.

Hiernach würden sich für ein Molecul = 93 Grm. 1,95 statt 2 Atome typischen Wasserstoffs berechnen.

Toluidin, krystallisirt, aber etwas Anilin enthaltend.

2,593 Grm. verbrauchen 3,4 CC. Oenanthol; berechnet 3,37 CC.

Dieselbe Reaction kann auch zur annähernden Analyse von Gemengen zweier Basen benutzt werden, so z. B. von Anilin und Toluidin, von Gemengen substituirter Basen, wie sie bei Einwirkung von Alkoholjodüren auf basische Amine erhalten werden. In dieser Weise kann diese Reaction bei Reinigungen und bei fractionirten Destillationen nützliche Verwendung finden. Ich lasse als Beispiel die Fractionirung eines Gemenges etwa gleicher Volume von Aethylanilin und Diäthylanilin folgen, in welchem Falle das verbrauchte Oenanthol die vorhandene Menge von Aethylanilin angiebt, und zwar entspricht 0,57 CC. Oenanthol *einem* Gramm dieser Base.

Erste Fractionirung, von 203 bis 212°.

1,785 Grm. verbrauchen 0,72 CC. Oenanthol = 71 pC. Aethylanilin.

Weitere Fractionirung dieser Portion :

1) Von 200 bis 204°, enthält etwas Wasser.

1,841 Grm. ungetrocknet verbrauchen 0,85 CC. Oenanthol.

1,936 Grm. getrocknet verbrauchen 1 CC. Oenanthol = 91 pC. Aethylanilin.

Die nicht getrocknete Substanz enthielt also :

1,49 Grm. Aethylanilin	= 81 pC.
0,17 Grm. Diäthylanilin	= 9 pC.
0,18 Grm. Wasser	= 10 pC.
1,84 Grm.	100.

2) Von 204 bis 206°.

1,610 Grm. = 0,75 CC. Oenanthol

1,973 Grm. = 0,85 CC. Oenanthol

3,583 Grm. = 1,60 CC. Oenanthol = 78 pC. Aethylanilin.

3) Von 206 bis 208°.

2,150 Grm. = 0,65 CC.
2,070 Grm. = 0,65 CC.

4,220 Grm. = 1,30 CC. Oenanthol = 54 pC. Aethylanilin.

4) Von 208 bis 210°.

1,878 Grm. = 0,45 CC. Oenanthol = 42 pC. Aethylanilin.

5) Von 210 bis 213°.

2,141 Grm. = 0,2 CC. Oenanthol = 16 pC. Aethylanilin.

Es zeigte sich, dafs auch die constant oberhalb 213° kochenden Portionen noch einige Procente Aethylanilin zurückhalten, welche sich durch Destillation nicht mehr entfernen lassen, welche aber durch Zusatz einer kleinen Menge Oenanthol und nachfolgende Destillation eliminirt werden konnten, da das entstehende *Septendiäthyldifenamin*, $\left.\begin{matrix}C^6H^5.C^2H^5.N\\C^6H^5.C^2H^5.N\end{matrix}\right\}C^7H^{14}$, erst bei höherer Temperatur übergeht. Es zeigte sich andererseits, dafs auch das Aethylanilin von constantem Siedepunkt eine gewisse Menge Diäthylanilin zurückhält.

Das gleiche Verfahren kann zur Prüfung der Reinheit organischer Basen verwendet werden. Man wird z. B. finden, dafs käufliches Toluylendiamin und Naphtylamin sehr unreine Präparate sind.

Ich mache noch auf einige wesentliche Vorsichtsmafsregeln aufmerksam. Wendet man die Base ohne Zusatz von Benzin an und fügt derselben das gewöhnliche schwammig eingetrocknete Chlorcalcium zu, so imbibirt sich letzteres mit der Base und diese wird dann zum Theil der Einwirkung des Oenanthols entzogen, so dafs man unbrauchbare Resultate erhält. Auch bei Mitanwendung von Benzin macht sich dieser Einflufs des schwammigen Chlorcalciums, wenn auch weit weniger, geltend. Aus diesem Grunde mufs man *geschmolzenes* Chlorcalcium zur Wasserabsorption verwenden. Bringt man das geschmolzene Chlorcalcium in die

Benzinlösung, so umkleidet es sich mit dieser letzteren und die Wasserabsorption erfolgt dann sehr langsam, besonders auch deshalb, weil man die Flüssigkeit, um Verluste zu vermeiden, nicht stark umschütteln kann. Setzt man aber zuerst einige Tropfen Oenanthol zu, so dafs Wasserausscheidung erfolgt, und bringt nun erst das geschmolzene Chlorcalcium in die Flüssigkeit, so umkleidet sich dieses sogleich mit einer Wasserschicht und die weitere Wasserabsorption erfolgt dann mit Leichtigkeit, sobald man die Masse in schwache rotirende Bewegung versetzt. Läfst man aus der Bürette einige Tropfen Oenanthol auf die Benzinlösung fallen, so bildet sich immer eine trübe Schicht, selbst dann wenn Oenanthol im Ueberschufs in der Flüssigkeit vorhanden ist, gerade wie wenn man Weingeist auf Wasser oder Benzin auf Weingeist schichtet. Man darf sich durch diese Trübung nicht irre leiten lassen und man mufs die durch Wasserabscheidung hervorgebrachte Trübung erst beurtheilen, wenn sich das Oenanthol nach schwachem Schütteln mit dem oberen Theil der Benzinlösung gemischt hat.

Was nun die Grenzen anbelangt, innerhalb welcher diese Bestimmungsmethode Anwendung finden kann, so kann dieselbe jedenfalls auf alle primären und secundären Monamine und Diamine von ausgesprochen basischem Charakter ausgedehnt werden. Was Triamine betrifft, hatte ich bis jetzt nur Gelegenheit, die Reactionen des Rosanilins zu studiren, und da zeigte es sich, dafs bei Einwirkung des Oenanthols nur *zwei* Wasserstoffatome mit Leichtigkeit vertreten werden können *), während die Vertretung des dritten Wasserstoffs, welche die Verkettung zweier Rosanilinmolecule bewirkt**), unter Umständen erfolgt, welche eine volumetrische Bestim-

*) Vgl. Compt. rend. LXIV, 182.

**) Vgl. diese Annalen CXL, 103.

mung nicht mehr zulassen. Ich glaube also die Anwendbarkeit der Methode vorerst auf Monamine und Diamine (und namentlich auf erstere) beschränken zu sollen. Es wäre übrigens noch zu untersuchen, wie sich Oenanthol gegen Amine von den Typen $N^2\begin{cases}R'''\\H^3\end{cases}$ und $N^2\begin{cases}R''\\R'\\H^3\end{cases}$ verhält. Chemiker, welche sich im Besitze solcher Basen befinden, möchte ich um Ausfüllung dieser Lücke ersuchen.

Gelegentlich dieser Untersuchungen war ich bemüht, den schon früher *) beschriebenen Basenderivaten des Oenanthols einige neue Seiten abzugewinnen; der indifferente Charakter dieser Verbindungen liefs mich indessen zu keinen besonders erheblichen Resultaten gelangen. Einzelne Beobachtungen werde ich später bei anderer Gelegenheit mittheilen. Ich erlaube mir hier nur noch wiederholt auf den starken Dichroïsmus der Lösungen des *Toluylendiseptendiamins* $\left.\begin{matrix}C^7H^{14}.N\\C^7H^{14}.N\end{matrix}\right\}C^7H^6$ aufmerksam zu machen.

2) *Eine Reaction auf freie Phenolhydroxyle.*

Für Studien über die relative Constitution organischer Verbindungen sind Reactionen, welche über das Vorhandensein einzelner Atomcomplexe belehren, jedenfalls von grofser Wichtigkeit. Solche Reactionen werden, wie überhaupt alle chemischen Reactionen, nur unter gewissen Bedingungen und mit Beachtung gewisser Vorsichtsmafsregeln auszuführen sein und sie werden uns dann über die Zulässigkeit der Annahme einzelner Verbindungsformen wichtige Aufschlüsse gewähren können.

Die Reaction, welche ich im Nachfolgenden zur Diagnose von Phenolhydroxylen in aromatischen stickstofflosen Ver-

*) Diese Annalen Suppl.-Bd. III, 343 und CXL, 92.

bindungen vorschlage, ist im Grunde nicht neu; sie ist im Gegentheil eine der ältesten, die Reaction der Gallustinctur auf Eisensalze, die Reaction, welcher wir lange Zeit hindurch unsere Schreibtinte verdankten. Eine möglichst wenig freie Salzsäure enthaltende Eisenchloridlösung giebt bekanntlich mit den Gerbsäuren, mit Phenol, mit Salicylverbindungen u. s. w. blaue, violette oder grüne Färbungen. Ueberblickt man eine gröfsere Reihe von eisenfärbenden aromatischen Verbindungen, und von solchen, die sich mit Eisenchlorid nicht färben, so findet man, dafs man auf Grundlage der heute üblichen Formeln Ursache hat in den eisenfärbenden Verbindungen freie Phenolhydroxyle anzunehmen, während in den nicht färbenden solche Hydroxyle entweder nicht vorhanden sind, oder der Wasserstoff derselben durch andere Gruppen vertreten ist.

So erhält man *violette* Färbung mit Phenol, Salicylsäure, Kresotinsäure, Salicylaldehyd, Gaultheriaöl, Saligenin, Phenylschwefelsäure u. s. w.

Blaue Färbung geben : Gerbsäure, Gallussäure, Pyrogallussäure ,viele Gerbsäurederivate, Arbutin.

Grüne Färbung erhält man mit vielen Gerbstoffen, mit Aesculetin, Paraäsculetin

Rothe und *rothviolette* Färbung tritt ein mit Phloridzin, Phloretin, Nitrosalicylsäure, Tyrosin und einigen anderen.

Keine Färbung dagegen geben : Pikrinsäure, Dinitrohydrochinon, Dimethylsalicylat, Amygdalin, Salicin, Helicin, Diarbutin, Acetylgallussäure, Mandelsäure, die Acetyl- und Benzoylderivate der sämmtlichen vorstehenden Glycoside, Aethylsalicylol u. s. w. u. s. w.

Aus dieser Zusammenstellung ergiebt sich nun :

1) Die sich mit Eisenchlorid färbenden aromatischen stickstofflosen Verbindungen enthalten nach unseren heutigen Formeln freie Phenolhydroxyle.

2) Die Reaction verschwindet, sobald der Wasserstoff der Hydroxyle durch andere Gruppen ersetzt wird. Man vergleiche z. B. *Saligenin* mit Glycosaligenin (Salicin), *Salicylol* mit Aethylsalicylol und Glycosalicylol (Helicin), *Aesculetin*, *Phloridzin* und *Arbutin* mit ihren gesättigten Acetylderivaten, *Salicylsäure* und *Gaultheriaöl* mit Dimethylsalicylat, *Gallussäure* mit Triacetylgallussäure, *Kresotinsäure* mit der isomeren Mandelsäure.

3) *Nitroderivate* zeigen die Reaction entweder gar nicht oder in vermindertem Grade. Nitrosalicylsäure giebt nur noch eine rothe Färbung; Nitrohydrochinon und Pikrinsäure reagiren nicht mehr. Wegen dieses Verhaltens der Nitrokörper beschränke ich die Reaction auf stickstofflose aromatische Körper.

4) Die Intensität der Färbung scheint mit der Anzahl freier Hydroxyle in Zusammenhang zu stehen. Die vorstehend genannten violett färbenden Körper enthalten nur *ein* Hydroxyl, während die tief blauviolett und fast schwarz färbenden Körper *mehrere* Hydroxyle enthalten. Auch bei den grünfärbenden scheint ähnliches der Fall zu sein.

Einzelne Beispiele sollen zeigen, wie diese Reactionen geeignet sind, Aufschlüsse über die Constitution aromatischer Verbindungen zu ertheilen. Die Phenylschwefelsäure hat man bekanntlich nach den Formeln :

$$SH(C^6H^5)O^4 \text{ und } C^6H^4\begin{cases}OH\\SO^2.OH\end{cases}$$

betrachten wollen. Für letztere Formel spräche die Eisenreaction der Säure und ihrer monometallischen Salze.

Die Eisenreaction des Gaultheriaöls spricht zu Gunsten der Formel $C^6H^4\begin{cases}OH\\CO^2.CH^3\end{cases}$ gegenüber $C^6H^4\begin{cases}O.CH^3\\CO^2H\end{cases}$ und die erstere wird noch bestätigt dadurch, dafs Dimethylsalicylat keine Eisenreaction mehr giebt.

Arbutin, $C^6H^4\begin{cases}O.C^6H^{11}O^5\\OH\end{cases}$, giebt eine blaue Eisenreaction. Dafür, dafs das Hydroxyl des Hydrochinons und nicht etwa ein Glycosehydroxyl dazu dient, in dem von mir früher *) beschriebenen Diarbutin die zwei Arbutine zu verketten, spricht der Umstand, dafs dem Diarbutin die Reaction mit Eisenchlorid fehlt.

Saligenin giebt die Eisenreaction, Salicin dagegen nicht, und es spricht diefs zu Gunsten der Salicinformel $C^6H^4\begin{cases}O.C^6H^{11}O^5\\CH^2.OH\end{cases}$, welche aufserdem, wie ich früher gezeigt habe **), durch andere Reactionen und andere Salicinderivate bestätigt wird.

Wie ich in einer demnächst zu veröffentlichenden Abhandlung zeigen werde, mufs das Aesculetin als

$$C^6H^2\begin{cases}CH.O\\C.OH\\C.OH\\OH\end{cases}$$

betrachtet werden. Da das Aesculin keine Reaction mehr giebt, so mufs die Glycose nach der Formel

$$C^6H^2\begin{cases}CH.O\\C.OH\\C.OH\\O.C^6H^{11}O^5\end{cases}$$

in das Aesculetin eingetreten sein, was auch dem sonstigen Verhalten des Aesculins entspricht. Das Paraäsculetin $C^6H^2\begin{cases}(CH.O)^3\\OH\end{cases}$ giebt noch die Eisenreaction, zum Beweise, dafs das Phenolhydroxyl bei der isomeren Umwandlung nicht betheiligt ist.

Im Allgemeinen ist bei Anstellung der Eisenreaction zu beachten, dafs dieselbe besser mit verdünnten Lösungen von

*) Diese Annalen CLIV, 244.

**) Daselbst CLIV, 1.

Substanz und Eisenchlorid beurtheilt wird. Die Lösungen dürfen nicht zu sauer und in jedem Falle nicht alkalisch sein. Alkoholische Lösungen geben öfters die Reaction nicht, wo sie mit wässerigen Lösungen eintritt; man wird also die Substanz wenn möglich in verdünnter wässeriger Lösung anwenden.

Es wäre zu wünschen, dafs recht viele aromatische Verbindungen auf ihr Verhalten zu Eisenchlorid geprüft und namentlich abweichende Befunde veröffentlicht würden. Nur in dieser Weise kann entschieden werden, in welchen Grenzen diese Reaction auf freie Phenolhydroxyle Gültigkeit hat, und ob etwa die verschieden sich färbenden Substanzen unter sich etwas Gemeinschaftliches in der Zusammensetzung zeigen.

Florenz, Istituto superiore.

Untersuchung über Glycerin- und Allylverbindungen und ihre gegenseitigen Beziehungen*);

von *H. Hübner* und *Karl Müller*.

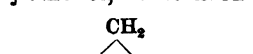
I.

Die Lagerung der Bestandtheile des bis jetzt bekannten Allylalkohols ist nicht mit voller Bestimmtheit festgestellt. Die folgenden Betrachtungen sagen uns aber ungefähr, welche Bestandtheile wir im Allylalkohol nach dem jetzigen Stand

*) Siehe die vorläufigen Mittheilungen : Zeitschrift für Chemie N. F. VI, 343, 480.

unserer Kenntnisse annehmen können. Da gezeigt worden ist, dafs der Allylalkohol sich leicht zu Acroleïn oxydirt und dieses in Acrylsäure übergeführt werden kann, so ist zunächst eine CH_2OH-Gruppe im Allylalkohol anzunehmen, die wie gewöhnlich in die Carboxylgruppe übergehen kann. Der übrigbleibende Kohlenwasserstoff kann noch Bestandtheile aufnehmen, daher man ihm die Formel $CH_2 = CH$ zu geben pflegt. Wir werden hier eine Bildungsweise des Allylalkohols beschreiben, welche das Vorhandensein dieses Kohlenwasserstoffs in der durchsichtigsten Weise zu zeigen scheint.

Ein anderer Allylalkohol, z. B. nach der Formel



kann natürlich gleichfalls vorhanden sein, könnte aber schwerlich bei der Oxydation eine Säure mit einer gleichen Anzahl Kohlenstoffatome geben, da die Gruppe CH(OH) keinen Sauerstoff für das eine H-Atom aufnehmen kann, und die Gruppe CH_2, wie überhaupt derartige Kohlenwasserstoffe, sich stets sehr beständig gegen Oxydationsmittel verhält.

An die Allylalkoholbildung werden wir einen Versuch anknüpfen, welcher zeigt, *dafs das Dichlorhydrin, welches den Allylalkohol unter Verlust von Chlor bildet, nicht aus Allylalkohol und Chlor rückgebildet werden kann, sondern unter diesen Umständen ein zum verwendeten Dichlorhydrin isomeres Dichlorhydrin erhalten wird.* Man hat damit für gewisse Fälle einen Weg zur Darstellung isomerer Verbindungen. Ferner wird sich im Laufe der Abhandlung an verschiedenen Stellen Gelegenheit bieten, die Kenntnisse über die hierher gehörigen Verbindungen zu erweitern.

Ueber Dichlorhydrin.

Wir haben Berthelot's Verfahren der Darstellung des Dichlorhydrins häufig mit gutem Erfolg benutzt und wollen

dasselbe hier kurz aufführen, da uns einige kleine Abänderungen die Ausbeute an Dichlorhydrin wesentlich verbesserten.

In ein Gemisch von gleichen Theilen Eisessig und syrupdicken Glycerins wurde ein lebhafter Strom gut getrockneten Salzsäuregases geleitet. Das Gemisch erwärmte sich zuerst bedeutend und nahm die ihm gebotene Salzsäure mit grofser Begierde auf, allmälig jedoch liefs die Aufnahme nach und man mufste durch Erwärmen im Wasserbade nachhelfen. Die Sättigung kann als beendet angesehen werden, wenn aus dem Ableitungsrohre HCl-Gas hervortritt. Man bekommt auf diese Weise eine von gelöster Salzsäure, welche man durch Erwärmen im offenen Kolben verjagen mufs, noch stark rauchende Flüssigkeit. Bei der Destillation des Chlorids geht bis 120° Wasser und Essigsäure über; das Thermometer steigt rasch auf 140°, bei welchem Grad Dichlorhydrin mit wenig Essigsäure überdestillirt, bei 220° etwa gesellt sich diesem noch Acetochlorhydrin und Acetodichlorhydrin zu.

Um nun das Dichlorhydrin abzuscheiden, sättigt man das von 140° an übergegangene Oel mit kohlensaurem Natron. Es ist nicht anzurathen, das niederfallende Dichlorhydrin häufig mit Wasser zu waschen, da es sich darin ziemlich beträchtlich löst, ebenfalls nicht mit Chlorcalcium zu trocknen, weil sich dieses zu einer schwammigen Masse in demselben vertheilt; sondern man trennt am Vortheilhaftesten einfach die Salzlösung vom Oel und beginnt die Destillation. Zunächst geht dann Wasser mit wenig Dichlorhydrin über und bald folgt diesem vollständig trockenes Dichlorhydrin. Ersteres trocknet man für sich am Besten mit geschmolzenem Kaliumcarbonat und verarbeitet es getrennt von der Hauptmenge.

Die Hauptmenge destillirt man bis etwa 220° ab; den Rückstand kann man ohne Verlust beseitigen. Aus dem Destillate von 160 bis 220° mufs durch gebrochene Destilla-

tion das reine Dichlorhydrin gewonnen werden. Es ist dieses eine äufserst mühsame Arbeit; wir haben dieselbe wohl 20- bis 30 mal wiederholt, allein niemals konnte ein stetiger Siedepunkt beobachtet werden. Nach Abscheidung der niederen sowie höheren Fractionen ging die Hauptmenge von 174 bis 184° fast gleichmäfsig über. Als dieselbe darauf für sich wiederholt destillirt und von 2 zu 2 Grad aufgefangen wurde, zeigte sich, dafs die Theile von 174 bis 176°, sowie von 182 bis 184° sich fast gleich blieben und die dazwischen liegenden Mengen ungleich geringer waren; eine vollständige Spaltung in diese beiden Haupttheile gelang jedoch nicht.

Diese Beobachtung führte zu der Vermuthung, dafs im Destillate von 174 bis 184° möglicherweise zwei isomere Verbindungen enthalten sein könnten, welche den folgenden Formeln entsprechen würden :

$$\begin{array}{l} CH_2.Cl \\ CH.OH \\ CH_2.Cl \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} CH_2.OH \\ CH.Cl \\ CH_2.Cl \end{array} .$$

Bei Verfolgung dieses Gedankens schien es uns zuvörderst wichtig, nachzuweisen, dafs sowohl das niedere als das höhere Destillat Verbindungen von der Zusammensetzung des Dichlorhydrins seien. Es wurde daher zunächst der bei 173 bis 176° siedende Theil der Verbrennung unterworfen. Eine bei 174° aufgefangene Menge gab folgende Zahlen :

0,4137 Grm. gaben 0,4202 CO_2 und 0,1790 H_2O, entsprechend 0,1146 C und 0,0199 H.

	Berechnet		Gefunden
C_3	36	27,90	27,70
H_6	6	4,66	4,81
Cl_2	71	55,04	—
O	16	12,40	—
	129	100,00.	

Die Analyse der Fraction 182 bis 184° stellte sich folgendermafsen :

0,4048 Grm. gaben 0,4193 CO_2 und 0,1704 H_2O, entsprechend 0,1143 C und 0,0189 H.

	Berechnet		Gefunden
C_3	36	27,90	28,21
H_6	6	4,66	4,65
Cl_2	71	55,04	—
O	16	12,40	—
	129	100,00.	

Man sieht also, dafs die Verbrennung des gesammten Destillats von 174 bis 184° Zahlen geben mufs, welche in gutem Einklange mit den für die Formel des Dichlorhydrins berechneten stehen, und wir glauben daher zu der Annahme berechtigt zu sein, dafs das auf die beschriebene Weise dargestellte Dichlorhydrin aus zwei isomeren Verbindungen besteht. Wir werden später darauf zurückkommen, da wir noch einen Anhaltspunkt dafür gefunden zu haben vermeinen.

Wenn es Pazschke *) gelungen ist, aus diesem Gemisch eine bei 176 bis 177° siedende Verbindung abzuscheiden, so steht das nicht in Widerspruch mit unseren Beobachtungen, vielmehr läfst sich, wie wir oben bemerkten, bei Anwendung einer nur einigermafsen grofsen Menge des Chlorids ein nicht unbeträchtlicher Theil bei diesem Grade abtrennen. Die höher siedende isomere Verbindung hat Pazschke nicht weiter beachtet.

Bei nachstehend beschriebenen Versuchen nun wurde Dichlorhydrin vom Siedepunkte 174 bis 184° angewendet.

Wir wollen hier beiläufig bemerken, dafs es uns nicht gelungen ist, das *Triacetin* darzustellen.

Beim Erhitzen von Glycerin mit überschüssigem Eisessig in einer zugeschmolzenen Röhre auf 250° wurde nur Diacetin gebildet. Der Röhreninhalt siedete stetig bei 278 bis 280° und eine Verbrennung bewies das Vorhandensein von Diacetin.

*) Zeitschrift für Chemie N. F. V, 614.

0,3201 Grm. gaben 0,5584 CO_2 und 0,2059 H_2O, entsprechend 0,1523 C und 0,0229 H.

	Berechnet		Gefunden
C_7	84	47,72	47,58
H_{12}	12	6,81	7,12
O_5	80	45,47	—
	176	100,00.	

Selbst durch Einwirkung von Chloracetyl auf Diacetin vermochten wir nicht Triacetin zu erhalten. Es erscheint daher nicht unwahrscheinlich, dafs das unter diesen Umständen gebildete Triacetin durch gleichzeitig gebildetes Wasser oder durch die im zweiten Versuch gebildete Salzsäure wieder zersetzt worden ist.

Zersetzung des Dichlorhydrins durch Natrium.

In vollständig wasserfreien, zuletzt über Natrium getrockneten Aether wurde die zur Zersetzung des Dichlorhydrins nöthige Menge Natrium in dünnen blanken Scheiben hineingebracht und hierauf durch ein mit einem Quetschhahn versehenes Trichterrohr tropfenweise das gleichfalls sorgfältig getrocknete Dichlorhydrin hinzugefügt. Die Wirkung war so heftig, dafs trotz guter Kühlung des Kolbens, in dem die Zersetzung vorgenommen wurde, der Aether theilweise überdestillirte. Man konnte deutlich beobachten, wie die Natriumstücke zerfressen wurden und sich Kochsalz abschied.

Nach beendeter Einwirkung wurde der Aether vollständig im Wasserbade abdestillirt, und es blieb eine schwach gelblich gefärbte Masse im Kolben zurück, welche durch Zerreiben und Absieben von dem noch unzersetzten Natrium getrennt wurde. Bei diesem Verfahren entwickelte sich ein die Augen äufserst belästigender heftiger Geruch, welcher lebhaft an den des Senföls erinnerte. Es lag deshalb die Vermuthung nahe, dafs sich nach der Gleichung:

$$C_3H_5Cl_2OH + 2Na = C_3H_5ONa + 2NaCl + H$$

neben Kochsalz und entweichendem Wasserstoff Natriumallylat gebildet habe.

Die ganze Masse wurde nun in Wasser gelöst und etwa ein Drittel der Flüssigkeit abdestillirt, so dafs zuletzt nur Wasser überging. Das Thermometer zeigte hierbei zunächst 90° und stieg allmälig auf 100°, während das Destillat trübe war und den Geruch des Allylalkohols zeigte. Zur Abscheidung desselben wurde die zuerst übergehende Flüssigkeit mit Kaliumcarbonat versetzt und die sich abscheidende leichte Schicht mit demselben entwässert. Besser und vollständiger noch gelingt die Trocknung, wie wir später fanden, mit wasserfreiem Aetzkalk.

Der Alkohol zeigte den Siedepunkt 92 bis 95°, A. W. Hofmann*) und E. Erlenmeyer**) gaben ihn bei 93° an, B. Tollens***) bei 93 bis 96°.

Um jedem Zweifel zu begegnen, wurde der Alkohol in sein Bromür übergeführt.

Dasselbe wurde so dargestellt, dafs in die berechnete Menge Dreifach-Bromphosphor der Alkohol allmälig unter guter Kühlung hineingetröpfelt wurde. Man läfst einige Zeit stehen, sättigt die gebildete phosphorige Säure mit kohlensaurem Natron und trennt die Lösung vom gebildeten Bromür.

Dasselbe siedete bei 70 bis 72°, also übereinstimmend mit neueren, mehrfach über diese Verbindung gemachten Beobachtungen.

Die Brombestimmung, welche nach dem Carius'schen Verfahren vorgenommen wurde, gab folgende Zahlen.

0,4206 Grm. gaben 0,6488 AgBr, entsprechend 0,2760 Br.

---

*) Diese Annalen C, 289, Anmerkung.

**) Zeitschrift für Chemie 1864, 646.

***) Diese Annalen CLVI, 132.

	Berechnet		Gefunden
C_3	36	29,76	—
H_5	5	4,13	—
Br	80	66,11	65,62
	121	100,00.	

Das Bromür hatte die Eigenschaft, durch Salpetersäure und Silbersalpeter bereits in der Kälte zersetzt zu werden.

Eine Verbrennung zeigte sehr scharf, dafs wir reines Allylbromür unter Händen hatten.

0,3806 Grm. gaben 0,4130 CO_2, und 0,1421 H_2O entsprechend 0,1127 C und 0,0158 H.

	Berechnet		Gefunden
C_3	36	29,76	29,61
H_5	5	4,13	4,15
Br	80	66,11	—
	121	100,00.	

Es ist damit die Entstehung des Allylalkohols hinreichend nachgewiesen worden.

Die oben ausgesprochene Vermuthung, dafs das aus Glycerin und Salzsäure unter Mitwirkung von Eisessig dargestellte Dichlorhydrin wahrscheinlich aus zwei isomeren Verbindungen besteht, welche durch gebrochene Destillation nicht vollkommen von einander getrennt werden konnten, veranlafste uns, die beiden Isomeren auf einem Umwege zu bilden.

Es wurde zu dem Zwecke zunächst auf dem weiter unten besprochenen Wege aus dem rohen Dichlorhydrin durch wässerige Aetznatronlösung Epichlorhydrin dargestellt. Es bildete sich hierbei nur ein Epichlorhydrin, welches schon nach zweimaliger Destillation stetig bei 118 bis 119° siedete. Man kann sich den Vorgang durch folgende Gleichung versinnlichen :

$$\underbrace{\begin{matrix}CH_2Cl\\CH\,Cl\\CH_2O\,H\end{matrix}}_{\text{Dichlorhydrin}} \quad \text{und} \quad \begin{matrix}CH_2\;\;Cl\\CHO\;\;H\\CH_2Cl\end{matrix} - HCl = \left.\begin{matrix}CH_2\,Cl\\CH\\CH_2\end{matrix}\right\}O = \text{Epichlorhydrin,}$$

wenn man die sehr wahrscheinliche, zuerst von Erlenmeyer aufgestellte Formel für das Epichlorhydrin gebraucht.

Man sieht demnach, dafs es mit der Theorie gut vereinbar ist, dafs aus dem Gemische beider Dichlorhydrine nur ein Epichlorhydrin entsteht wenn gleich ein zweites nach der Formel

$$O\left\{\begin{matrix}CH_2\\CHCl\\CH_2\end{matrix}\right.$$

ebenfalls entstehen könnte; allein es scheinen sich zwei unter einander nicht verbundene Kohlenstoffatome in dieser Weise schwieriger zu verkuppeln.

Für die Richtigkeit der ausgesprochenen Behauptung spricht noch ein annähernd quantitativer Versuch, bei dem wir aus 50 Grm. Dichlorhydrin gegen 30 Grm. Epichlorhydrin erhielten, während sich 35 Grm. berechnen lassen.

Vereinigt man nun das Epichlorhydrin wiederum mit Salzsäure, und zwar in der Weise, dafs man allmälig concentrirte Säure zum Epichlorhydrin hinzusetzt, und hierauf unter Kühlung HCl-Gas einleitet und zur Vollendung der Einwirkung einige Zeit gelinde erwärmt; so erhält man, nachdem das gebildete Dichlorhydrin mit Kochsalz abgeschieden, von der Salzlösung getrennt und getrocknet worden ist, wie bekannt, eine bei 174° stetig siedende Flüssigkeit. Man hat selten Verbindungen, die beständiger sieden, als diese. Von etwa 120 Grm. wurden mehr als 110 Grm. bei genau 174° abdestillirt, während erst ganz zu Ende der Destillation der Quecksilberfaden um $^1/_2$ Grad erhöht wurde.

Für die Feststellung der Formel dieser Verbindung war es von Wichtigkeit, zu erfahren, was nach Entfernung der

beiden Chloratome aus diesem Dichlorhydrin entsteht. Es schien uns hierbei am Einfachsten, wieder die Zersetzung mit Natrium vorzunehmen, welche in der oben beschriebenen Weise ausgeführt wurde. Nachdem das unzersetzte Natrium entfernt war, wurde die entstandene feste Verbindung in Wasser gelöst und der Destillation unterworfen. Der Geruch des Allylalkohols, der sich mehr als angenehm geltend machte, kündigte hier wiederum die Bildung des Allylalkohols an; zur zweifellosen Nachweisung desselben jedoch wurde vermittelst Dreifach-Bromphosphor das Allylbromür und hieraus durch Brom das bekannte krystallisirte Allyltribromür dargestellt.

Zu letzterem Zwecke schlugen wir folgenden Weg ein. In einen geräumigen Kolben wurde die berechnete Menge Brom hineingebracht, viel Wasser hinzugefügt und vermittelst einer Tropfröhre allmälig das Bromallyl hinzugetröpfelt. Jeder einzelne Tropfen verursachte ein Zischen, als wenn man glühendes Eisen in Wasser taucht; allein bei dieser Einrichtung hat man die Mäfsigung der so heftigen Vereinigung vollständig in der Gewalt. Das Tribromür, vom Wasser getrennt und getrocknet, siedete bei 213 bis 214° *). Dasselbe entwickelt fortwährend Bromwasserstoff und ist nicht ganz ohne Zersetzung destillirbar. Man kann die in ihm aufgelöste Bromwasserstoffsäure jedoch durch anhaltendes Einleiten von Kohlensäure entfernen.

Allein auch durch diefs Verfahren ist man noch nicht im Stande, es in einen analysirbaren Zustand zu bringen, wie schon Henry beobachtet hat **); vielmehr zeigen zwei unter einander übereinstimmende Analysen einen zu geringen Bromgehalt.

*) Henry, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1870, 601, 298.

**) Ebendaselbst.

I. 0,6085 Grm. gaben 0,5154 Br = 84,7 pC.

II. 0,6443 Grm. gaben 0,5446 Br = 84,5 pC.

Berechnet 85,4 pC. Brom.

Wenn man jedoch das Bromid unter 0° abkühlt und mit einem Glasstabe die Gefäfswände, die es benetzt, reibt, so erstarrt es krystallinisch. Ein Theil der Krystalle mit Fliefspapier gut abgepreſst und über Schwefelsäure getrocknet gab eine scharf stimmende Brombestimmung.

0,5244 Grm. gaben 1,0526 AgBr, entsprechend 0,4479 Br.

	Berechnet		Gefunden
C_3H_5	41	14,60	—
Br_2	240	85,40	85,41
	281	100,00.	

Der Schmelzpunkt des Allyltribromürs wurde bei 16 bis 17° gefunden.

Es ist somit auch hier die Bildung von Allylalkohol nachgewiesen, und wenn wir die Formel desselben, wie sie unmittelbar aus der beschriebenen Allylalkoholbildung gefolgert werden könnte

$$CH_2 = CH - CH_2OH$$

annehmen, so erhält das bei 174° siedende Dichlorhydrin die Formel

$$CH_2.Cl - CH.Cl - CH_2.OH.$$

Für diese Auffassung spricht der Umstand, dafs der Eine von uns (Müller) später gemeinsam mit Tollens aus reinem Dichlorhydrin und Wasserstoff aus Natriumamalgam auch Allylalkohol erhalten hat; man müfste dann ferner annehmen, dafs die Bildung des Allylalkohols aus seiner Verbindung mit Brom (mittelst Wasserstoff aus Natriumamalgam) auf einer Bildung von Epibromhydrin beruhe, das unter günstigen Verhältnissen mit Wasserstoff in Allylalkohol übergehen könne.

Es ist aber ebenfalls eine zweite Auffassung möglich, wenn man annimmt Natrium, und das Alkali aus Natriumamalgam und Wasser wirken auf das Dichlorhydrin $CH_2Cl.(CH.OH).CH_2Cl$

erst Epichlorhydrin bildend und dieses gehe mit Wasserstoff in Allylalkohol über. Gegen diese Epichlor- oder Epibromhydrinbildungen spricht aber der Umstand, dafs Epichlorhydrin mit Wasserstoff keinen Allylalkohol zu geben scheint.

Endgültig ist daher die Wirkung des Natriums auf das Dichlorhydrin noch nicht festzustellen.

Umwandlung des einen Dichlorhydrins in das isomere Dichlorhydrin.

Wie bereits Tollens *) gezeigt hat, läfst sich durch Anlagerung von zwei Chloratomen an den Allylalkohol ein mit dem Dichlorhydrin aus Epichlorhydrin isomeres Chlorid darstellen. Wir haben diesen Versuch wiederholt, um die günstigsten Bedingungen für die Bildung des Chlorids aus Allylalkohol zu bestimmen.

Das Eingiefsen von Allylalkohol in eine Flasche mit Chlorwasser, sowie das Einleiten von Chlorgas in mit Wasser verdünnten Allylalkohol gab fast gar keine Ausbeute an Dichlorhydrin. Das Auftreten vielmehr von grofsen Mengen Salzsäuregas und Acroleïn liefs eine Zersetzung in ganz anderem Sinne erkennen.

Es schien deshalb nöthig zu sein, die Einwirkung von Wasser auf den Alkohol zu vermeiden. Der Versuch wurde zu dem Zwecke dahin abgeändert, dafs über Allylalkohol, welcher längere Zeit mit frisch ausgeglühtem Aetzkalk in Berührung und schliefslich noch einmal über eben solchen destillirt war, die berechnete Menge sorgfältig getrocknetes Chlorgas geleitet wurde. Es ist nöthig, den Alkohol mit Wasser gut zu kühlen und häufig zu schütteln.

Verfährt man so, so hat sich nach beendigter Einwirkung das Volumen des Alkohols nicht unbeträchtlich ver-

*) Diese Annalen CLVI, 164.

mehrt und eine ölige Flüssigkeit gebildet. Dieselbe riecht verhältnifsmäfsig schwach nach Acroleïn und enthält wenig Salzsäure.

Zur weiteren Reinigung wurde jetzt die Flüssigkeit durch eingeleitete Wasserdämpfe überdestillirt, bis das Destillat nicht mehr trübe überging. Im Kölbchen blieb ein schwarzer theeriger Rückstand. Aus dem Destillate liefs sich durch Kochsalz eine Oelschicht abscheiden. Dieselbe wurde mit geschmolzenem kohlensaurem Kali und schliefslich mit Chlorcalcium getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen. Zunächst ging gegen 45° wenig Allylchlorür und bei 92 bis 95° etwas unzersetzter Allylalkohol über, dann stieg das Thermometer rasch auf 180°, bei 184° ging dann das gewünschte Chlorid über. Der Rückstand im Destillationskolben zersetzte sich und mufste entfernt werden. Es scheinen bei dieser Umsetzung hauptsächlich höher gechlorte Allylchlorüre oder Chlorhydrine zu entstehen.

Nach einigen zur vollständigen Reinigung vorgenommenen Destillationen der Fraction 180 bis 184° konnte man die Hauptmenge bei 182° übergehend beobachten und eine bei diesem Grade aufgefangene Menge gab bei der Analyse folgende Zahlen.

0,2934 Grm. gaben 0,2978 CO_2 und 0,1266 H_2O, entsprechend 0,08122 C und 0,014 H.

	Berechnet		Gefunden
C_3	36	27,90	27,68
H_6	6	4,66	4,7
Cl_2	71	55,04	—
O	16	12,40	—
	129	100,00.	

Man sieht demnach, dafs eben so wohl durch Anlagerung von HCl an Epichlorhydrin, als durch Vereinigung von 2 Chloratomen mit Allylalkohol Verbindungen von der Zusammensetzung des Dichlorhydrins entstehen, und vergleicht

man die Siedepunkte dieser isomeren Chloride mit den Siedepunkten des aus Glycerin und Salzsäure erhaltenen rohen Dichlorhydrins, so kann man nicht umhin, der Vermuthung Glauben zu schenken, dafs im rohen Dichlorhydrin diese beiden Isomeren gemischt enthalten sind.

Zu diesem letzteren Versuche war Allylalkohol aus Glycerin und Oxalsäure angewendet worden. Es mufste nun noch nachgewiesen werden, ob der Allylalkohol aus Dichlorhydrin sich eben so verhält; denn wir konnten mit unseren geringen Mengen Alkohol keine Oxydationsversuche anstellen, konnten also nicht feststellen, ob er nicht der früher angeführte isomere Allylalkohol sei. Wir mufsten uns also darauf beschränken zu zeigen, dafs in möglichst vielen Fällen das Verhalten der beiden Alkohole gleich ist. Der hier zu beschreibende Versuch wird daher lehren, dafs unser Alkohol, der sich auch in dieser Beziehung ganz wie der bekannte Allylalkohol verhält, mit Chlor ein anderes Dichlorhydrin, als das, aus dem er entstanden ist, bildet.

Zur Entscheidung dieser Fragen wurden folgende Versuche angestellt.

Es mufste zunächst eine gröfsere Menge Allylalkohol dargestellt werden. Als Ausgangspunkt wurde das einheitliche Dichlorhydrin vom Siedepunkte 174° angewendet. Mit Berücksichtigung aller möglicher Vorsichtsmafsregeln erhielten wir etwa 10 Grm. rohen Alkohol, welche nach vollständigem Trocknen und Destilliren über Aetzkalk 7 bis 8 Grm. wasserfreien Allylalkohol gaben.

Beim Ueberleiten der genau berechneten Menge Chlor machten wir die Beobachtung, dafs sich gleich von Anfang der Einwirkung an im Gefäfse, in welchem sich der Allylalkohol befand, wahrscheinlich von der Bildung von Salzsäure herrührende Nebel zeigten, welche gegen Ende derselben wieder verschwanden. Diese Nebel rührten nicht etwa von

mitgerissener Salzsäure aus der Chlormischung her, denn es war eine Flasche mit Chlorwasser zum Hindurchlassen des Chlors, aber Auffangen der Salzsäure vor den Trockenapparaten eingeschaltet; sondern es scheint vielmehr unter Vertretung von Chlor für ein Wasserstoffatom Salzsäure gebildet zu sein. Wir werden später darauf zurückkommen, wenn wir eine Erklärung für die Umlagerung der Hydroxylgruppe zu geben versuchen.

Nach Erschöpfung der Chlormischung wurde wieder die Destillation mit Wasserdämpfen vorgenommen und nach Abscheidung durch Chlornatrium das Chlorid destillirt.

Es zeigten sich hierbei dieselben Erscheinungen, wie bei der Chlorisirung des auf andere Weise dargestellten Allylalkohols. Das gewünschte Chlorid siedete ebenfalls bei 180 bis 184° und einige beim mittleren Siedepunkte aufgefangene Mengen zeigten folgende Zusammensetzung des Dichlorhydrins.

0,3196 Grm. gaben 0,3255 CO_2 und 0,1362 H_2O, entsprechend 0,08877 C und 0,01517 H.

	Berechnet		Gefunden
C_3	36	27,90	27,77
H_6	6	4,66	4,74
Cl_2	71	55,04	—
O	16	12,40	—
	129	100,00.	

Um die Gleichheit dieses Allylalkoholchlorids mit einem der eigentlichen Dichlorhydrine des Glycerins in jeder Weise festzustellen, schien es uns wichtig, nachzuweisen, dafs in demselben wirklich noch eine Hydroxylgruppe vorhanden, es also unzweifelhaft ein Dichlorid des Glycerins sei und nicht etwa eine anhydridische Verbindung.

Zu dem Zwecke wurde das Allylalkoholchlorid auf Fünffach-Chlorphosphor einwirken lassen, und zwar so, dafs zu der abgewogenen Menge Phosphorchlorid jenes allmälig hin-

zugefügt wurde. Die Zersetzung erfolgte langsam und mufste durch Erwärmen unterstützt und vervollständigt werden. Nach Zersetzung des wenigen überschüssigen Phosphorchlorids mit Wasser wurde das abgeschiedene Oel mit Kaliumcarbonat neutralisirt, einige Male gewaschen und getrocknet.

Der Siedepunkt konnte nicht ganz sicher festgestellt werden, da kaum ein Gramm zur Bestimmung desselben zu Gebote stand, doch schien derselbe mit den üblichen Angaben für Trichlorhydrin (155°) übereinzustimmen.

Eine Verbrennung zeigte aber, dafs Trichlorhydrin gebildet worden war.

0,286 Grm. gaben 0,261 CO_2 und 0,097 H_2O, entsprechend 0,7119 C und 0,01077 H.

	Berechnet		Gefunden
C_3	36	24,4	24,8
H_5	5	3,3	3,7
Cl_3	106,5	72,3	—
	147,5	100,0.	

Das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe ist demnach nachgewiesen, da hier in bekannter Weise das Wasserstoff- und Sauerstoffatom durch ein Chloratom ersetzt werden kann. Ferner ist anzunehmen, dafs die beiden übrigen Chloratome sich bei ihrer Anlagerung mit zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen vereinigt haben.

Was die Wandlung nun der Hydroxylgruppe von dem einen Kohlenstoffatome zum andern betrifft, welche bei der Ueberführung des einen Dichlorhydrins in sein Isomeres stattfindet; so liefse sich dieselbe vielleicht im Einklange mit den oben besprochenen Beobachtungen so erklären. Aus

$$\begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + 2\,Cl$$

entsteht zunächst durch Vertretung von Wasserstoff durch Chlor:

$$\begin{array}{l} CHCl \\ \| \\ CH \\ | \\ CH_2OH. \end{array} + HCl$$

Hierauf wirkt die gebildete Salzsäure und erzeugt

$$\begin{array}{l} CHCl \\ \| \\ CH \\ | \\ CH_2Cl. \end{array} + HHO$$

Das Wasser im Zustande der Entstehung schliefst die doppelte Bindung auf und bildet

$$\begin{array}{l} CHHCl \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2Cl. \end{array}$$

Diese Frage mufs aber vertagt werden, da zu viele Möglichkeiten vorliegen. Es mufs zunächst festgestellt werden, welches Dichlorhydrin das bei 174° und welches das bei 182° siedende ist; darüber lassen sich vorläufig kaum Vermuthungen aussprechen. Wollte man z. B. aus den Siedepunkten auf die Natur der Verbindungen schliefsen, so würde man annehmen können, die Gruppe CHCl müfste für das eine Chlorid den Siedepunkt erniedrigen; aber dann müfste die Gruppe CH . OH für das andere Chlorid nahezu dieselbe Erniedrigung des Siedepunkts herbeiführen, man würde also zu gleichen Siedepunkten der Verbindungen geführt werden. Wir werden diese Frage später zu entscheiden suchen.

Zersetzung des Epichlorhydrins mit Natrium.

Das Epichlorhydrin wurde nach der Vorschrift von Reboul durch Zersetzung von Dichlorhydrin mit wässerigen Alkalien dargestellt, und zwar in der Weise, dafs in einem geräumigen Kolben mit aufrecht gerichtetem Kühler zu 500 Grm. rohen Dichlorhydrins allmälig eine fast gesättigte Lösung von 300 Grm. Aetznatron hinzugefügt wurde. Die Zersetzung

beginnt mit nicht unbedeutendem Erhitzen des Gemisches. Man thut gut, dieselbe zunächst nicht durch Schütteln zu beschleunigen; erst nachdem der erste Sturm vorüber ist, beende man dieselbe durch gutes Durchschütteln und nachheriges Erhitzen auf einem Wasserbade.

So verfahren scheidet sich das Epichlorhydrin vollständig auf der concentrirten Salzlösung ab und es kann ohne Schwierigkeit durch Abgiefsen von derselben getrennt werden. Man wasche hierauf nur einige Male und mit wenig Wasser, um Verluste durch seine Löslichkeit zu vermeiden.

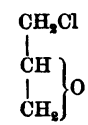
Nach gutem Trocknen läfst sich das Epichlorhydrin leicht von dem wenigen unzersetzten Dichlorhydrin wegen des grofsen Siedepunktunterschiedes trennen, und man erhält die bekannte, leicht bewegliche, dem Chloroform ähnlich riechende Flüssigkeit vom stetigen Siedepunkt bei 118 bis 119°.

Auch die von Carius empfohlene Darstellungsweise mittelst Stücken festen Aetznatrons ist einmal angewendet worden. Die Ausbeute fiel jedoch bedeutend geringer aus, als nach dem vorbeschriebenen Verfahren.

Was die Lagerung der Bestandtheile dieser Verbindung anbelangt, so sind die Ansichten über dieselbe getheilt. Die einen betrachten sie nach Reboul als einfach-salzsauren Glycidäther, mithin als das Monochlorhydrin eines zweiatomigen, bis jetzt unbekannten Alkohols, während Erlenmeyer eine Verkettung von 2 C-Atomen durch 1 O-Atom annimmt.

Es scheint diese letztere Auffassung nach den Umsetzungen der Verbindung durchaus die wahrscheinlichste zu sein und man mufs demnach das Epichlorhydrin als ein Monochlorpropylenoxyd ansehen.

Wir fassen daher die Formel in folgender Art auf:



und nachstehend beschriebene Zersetzung schliefst sich derselben in jeder Weise an.

Die Zersetzung des Epichlorhydrins mit Natrium wurde in ganz gleicher Weise ausgeführt, wie die des Dichlorhydrins, indem zu unter wasserfreiem Aether befindlichen Stücken blanken Natriums trockenes Epichlorhydrin hinzugesetzt wurde. Nach beendigter Zersetzung wurde der Aether im Wasserbade abdestillirt und der Rückstand nach Entfernung des unzersetzten Natriums mit Wasser zersetzt. Die Trennung vom Metall machte hier grofse Schwierigkeiten, da bei nur kurzer Berührung mit der Luft die Masse sich entzündete und die gebildeten Verbindungen zerstörte. Worin der Grund dieser Entzündung zu suchen ist, ist nicht ganz klar; doch scheint die Bildung von sehr flüchtigen und leicht entzündlichen Propylen-, vielleicht sogar Allylenverbindungen, die mit dem sich stark erhitzenden Natrium die Entzündung veranlassen könnten, nicht unwahrscheinlich zu sein.

Mit den Wasserdämpfen war hier nichts überzutreiben. Es wurde daher die ganze Masse stark eingedampft und zur Entfernung der beigemengten unorganischen Salze mit wasserfreiem Alkohol ausgezogen. Nach Verjagung des letzteren blieb eine syrupdicke Flüssigkeit zurück, welche *nur theilweise* unter Zersetzung destillirbar war.

Das Destillat zeigte einen Siedepunkt von 218 bis 225° und wurde in die drei Theile 1) vom Siedepunkt 218 bis 220°, 2) vom Siedepunkt 220 bis 222°, 3) vom Siedepunkt 222 bis 225° zerlegt.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

1) 0,3383 Grm. des bei 218 bis 220° übergehenden Theils gaben 0,7668 CO_2 und 0,2871 H_2O, entsprechend 0,2091 C und 0,0319 H, d. i. 61,81 pC. C und 9,42 pC. H.

2) 0,3221 Grm. der bei 220 bis 222° siedenden Menge gaben 0,7258 CO_2 und 0,2744 H_2O, entsprechend 0,1979 C und 0,03049 H, d. i. 61,4 pC. C und 9,46 pC. H.

Beide Analysen zeigen eine befriedigende Uebereinstimmung.

Die Zersetzung scheint daher nach folgenden Gleichungen stattgefunden zu haben:

$$\text{I.}\quad 2\left\{\begin{matrix}CH_2\\CH\\CH_2Cl\end{matrix}\right\}O + 2\,Na_2 = \begin{matrix}CH_2—CH_2\\CHONaCHONa\\CH_2—CH_2\end{matrix} + 2\,NaCl$$

$$\text{II.}\quad \begin{matrix}CH_2—CH_2\\CHONaCHONa\\CH_2—CH_2\end{matrix} + 2(H_2O) = \begin{matrix}CH_2—CH_2\\CH.OHCH.OH\\CH_2—CH_2\end{matrix} + 2\,NaOH$$

Dieser Verbindung entspricht ein Kohlenstoffgehalt von 62,06 pC. und Wasserstoffgehalt von 10,34 pC.

Eine durchgreifende Reinigung war der geringen Menge wegen unthunlich. Die Verbindung war wohl noch etwas mit einer bei der Destillation sich theilweise zersetzenden Verbindung mit höherem Kohlenstoffgehalt vermengt gewesen; daher scheinen, mit Rücksicht hierauf, die erhaltenen Zahlen die Bildung dieses merkwürdigen Alkohols sehr wahrscheinlich zu machen.

Es wäre derselbe eine Verbindung von der Zusammensetzung des Allylalkohols, welche ringförmig zusammengekettete Molecule des bis jetzt unbekannten Allylalkohols enthielte. Vielleicht deutet dieses darauf hin, dafs jener isomere Allylalkohol nur in dieser Weise vorkommt?

Ziehen wir noch einmal die im Laufe der Arbeit gemachten Beobachtungen zusammen:

I. Aus reinem bei 174° siedendem Dichlorhydrin entsteht durch Einwirkung von Natrium Allylalkohol.

II. Das rohe, aus Glycerin und Salzsäure unter Mitwirkung von Eisessig dargestellte Dichlorhydrin besteht aus zwei isomeren Verbindungen, welche man getrennt erhält:

a) aus Epichlorhydrin und Salzsäure

$$\begin{matrix}CH_2Cl\\CHCl\\CH_2OH;\end{matrix}$$

b) aus Allylalkohol und Chlor

$$\begin{matrix} CH_2Cl \\ CHOH \\ CH_2Cl. \end{matrix}$$

III. Der aus Glycerin und Oxalsäure und der aus Dichlorhydrin und Natrium dargestellte Allylalkohol sind ein und dieselbe Verbindung.

IV. Der zweite isomere Allylalkohol ist vielleicht unbeständig, es scheinen sich aber zwei Molecule desselben ringförmig verketten zu können.

Göttingen, März 1871.

Kaliumamalgam und Natriumamalgam;

von *K. Kraut* und *O. Popp.*

Trägt man Natriumamalgam, wie es durch Zusammenreiben von 3 Th. Natrium mit 97 Th. Quecksilber erhalten wird, in eine wässerige Lösung von kohlensaurem Kali oder Kalihydrat, so sieht man nach mehrtägigem Stehen in dem abgeschiedenen Quecksilber harte glänzende Krystalle eines Kaliumamalgams erscheinen. Es sind Würfel mit Rhombendodecaëder- und einzelnen Octaëderflächen, welche unter günstigen Umständen bis 5 MM. Seitenlänge erreichen. Durch Abpressen vom überschüssigen Quecksilber getrennt, lassen sie sich in verschlossenen Gefäfsen unverändert bewahren; an der Luft zerfliefsen sie langsam, auch verschwinden sie wieder bei zu langem Stehen unter der Flüssigkeit, in der sie sich bildeten. Aus essigsaurem Kali oder Chlorkalium werden sie nicht erhalten.

Die nachstehenden Analysen beziehen sich auf Amalgame verschiedener Darstellung.

1) In 500 CC. einer warmen fünfprocentigen Lösung von kohlensaurem Kali wurden 200 Grm. Natriumamalgam eingetragen und das Amalgam nach 24 Stunden abgepreſst.

2) Angewandt 500 CC. zehnprocentiger Lösung von kohlensaurem Kali, 200 Grm. Natriumamalgam; Dauer der Einwirkung 48 Stunden.

3) 500 CC. zehnprocentiges kohlensaures Kali, 250 Grm. Natriumamalgam; Dauer der Einwirkung 10 Tage.

4) 500 CC. Kalilauge von 10 pC., 200 Grm. Natriumamalgam; 48stündige Einwirkung.

5) Zufällig erhaltenes Amalgam, welches sich in der mit Natriumamalgam versetzten Lösung einer Harzsäure in Kalilauge bei wochenlangem Stehen gebildet hatte.

	1)	2)	3)	4)	5)
Hg	98,044	98,240	98,250	98,420	98,370
K	0,934	1,388	1,469	1,310	1,560
Na	0,641	0,132	0,084	0,119	0,036
	99,619	99,760	99,803	99,849	99,966.

Man sieht sehr deutlich, wie das Natrium allmälig fast ganz aus den Krystallen verschwindet. Wir halten es für wahrscheinlich, dafs es keinen Bestandtheil der Würfel bildete, sondern als Natriumamalgam beigemengt war.

Ersetzt man bei diesem Verfahren das Kali durch Natronhydrat oder kohlensaures Natron, oder läfst man das durch Zusammenreiben erhaltene Natriumamalgam mit nicht zu viel Wasser übergossen stehen, so werden nach einigen Tagen lange Nadeln von Natriumamalgam erhalten. Obgleich auch diese Nadeln nur durch Abpressen vom Quecksilber getrennt werden konnten, zeigen sie doch eine bemerkenswerthe Constanz in ihrer Zusammensetzung.

1) wurde aus 200 Grm. Natriumamalgam 500 CC. zehnprocentiger Lösung von kohlensaurem Natron durch 48stün-

diges Stehen erhalten; zu 2) wurde eine sechsprocentige Lösung, zu 3) und 4) Natronlauge, endlich zu 5) Wasser angewandt.

	1)	2)	3)	4)	5)
Hg	98,00	98,03	97,80	98,00	97,96
Na	1,865	1,861	1,857	1,811	1,812.

Ein Amalgam von der Formel Na^2Hg^{12} würde 1,88 pC. Natrium halten.

Nimmt man nun an, in obigem Kaliumamalgam sei das Natrium in dieser Verbindung enthalten und bringt die entsprechende Menge Quecksilber in Abzug, so bleibt als Rest ein Kaliumamalgam, dessen Zusammensetzung in 100 Th. beträgt:

	1)	2)	3)	4)	5)
Hg	98,58	98,51	98,46	98,60	98,41
K	1,42	1,49	1,54	1,40	1,59.

Hiernach scheint die Formel K^2Hg^{24}, welche 98,41 pC. Hg, 1,59 K erfordert, wahrscheinlich zu sein.

Die beiden Analysen sind bereits früher in anderer Weise dargestellt. Berzelius und Pontin erwähnen, dafs Kaliumamalgam in Würfeln krystallisire; Crookewitt (Jahresber. f. 1847 u. 1848, 393) stellte durch Zusammenschmelzen von Kalium mit Quecksilber eine schön weifse, perlglänzende, grob krystallinische Verbindung mit 1,50 bis 1,54 und eine zweite mit 2,03 pC. Kalium dar, für welche er die Formeln K^2Hg^{25} und K^2Hg^{20} annimmt. Löwig (Jahresber. f. 1860, 397) erhielt das Natriumamalgam in zolllangen Prismen, aber hat es nicht analysirt. Wir glauben, dafs der Vergleich der beiden Amalgame mit einander und mit den Hyperoxyden beider Metalle:

K^2O^4 und Na^2O^2; K^2Hg^{24} und Na^2Hg^{12}

unseren Formeln einige Wahrscheinlichkeit erwirbt.

Auch eine Reduction von Kalium durch Natrium ist bereits früher und zwar von G. Williams (Jahresber. f. 1861, 168) beobachtet worden. Dafs sie unter den von uns bemerkten Umständen erfolgt, ist um so auffallender, als bekanntlich das Natriumamalgam unter heftiger Licht- und Wärmeentwickelung das Kaliumamalgam den vorhandenen Angaben zufolge (Rose's Handbuch 1851, I, 4 und 12) wenigstens ohne Feuererscheinung gebildet wird.

Hannover, Juli 1871.

Ueber Phenyläther und Diphenylenoxyd;

von *Wilhelm Hoffmeister.*

Unter den aromatischen Verbindungen, welche in den letzten Jahren durch Kekulé's geistreiche Theorie für die Entwickelung der organischen Chemie eine besondere Wichtigkeit erlangten, war keine Klasse, deren Existenz die Theorie voraussah, so wenig und unsicher erforscht, wie die der eigentlichen aromatischen Aether, also derjenigen Verbindungen, in denen ein Atom Sauerstoff gleichzeitig in zwei verschiedenen Benzolkernen enthalten ist. Mittheilungen über Versuche, das erste Glied dieser Reihe, den Biphenyläther oder Phenyläther, wie derselbe gewöhnlich bezeichnet wird und ich ihn auch der Kürze wegen nennen werde, darzustellen, liegen zwar vor; doch sind dieselben nicht genügend, um ein sicheres Urtheil über Eigenschaften und Verhalten desselben zuzulassen.

List und Limpricht erhielten unter den Producten der trockenen Destillation des benzoësauren Kupfers ein bei

260° siedendes Oel, dessen Analyse sie zu der Zusammensetzung $C_{11}H_8O$ führte *).

Limpricht nahm später für diese Substanz die Formel $C_{12}H_{10}O$ an, mit welcher die erhaltenen analytischen Resultate sehr gut stimmen und führte sie in seinem Lehrbuche als Phenyläther auf **).

Gegen diese Auffassung erhob Kekulé ***) Bedenken, welches durch das Verhalten des Limpricht'schen Körpers gegen Schwefelsäure, in der er sich unter Bildung und Abscheidung eines Kohlenwasserstoffs, den Fittig als Diphenyl erkannte, auflöst, gerechtfertigt erschien. Diese Bildung des Diphenyls aus dem echten Phenyläther war nach unserer Kenntnifs der aromatischen Körper nicht wahrscheinlich, und Kekulé sprach die Vermuthung aus, jene Substanz sei als ein Derivat des Diphenyls, wahrscheinlich als Monohydroxyl-Diphenyl $= C_6H_5 - C_6H_4OH$, zu betrachten.

Lesimple †) ging, um den Phenyläther zu erhalten, von dem phosphorsauren Phenyloxyd aus, das er mit einem Ueberschufs von Kalk der Destillation unterwarf. Er erhielt auf diese Weise einen festen Körper, den er auf Grund seiner Analyse als Phenyläther ansah. Die einzige von Lesimple angeführte Analyse stimmt im Kohlenstoffgehalt allerdings mit der Formel des Phenyläthers; der Wasserstoffgehalt aber wurde fast um ein Procent zu niedrig gefunden, so dafs es mindestens zweifelhaft erscheint, jene Substanz als Phenyläther betrachten zu dürfen. Lesimple theilte seine Resultate in einer vorläufigen Notiz mit; weitere Untersuchungen von ihm über diesen Gegenstand sind bis jetzt nicht bekannt geworden.

---

*) Diese Annalen XC, 209.

**) Lehrbuch, S. 712.

***) Lehrbuch, 3. Bd., S. 19.

†) Diese Annalen CXXXVIII, 375.

Da aus den angeführten Arbeiten nicht einmal mit Sicherheit hervorgeht, ob die beschriebenen Körper als Phenyläther anzusehen sind, oder nicht, so unternahm ich es, von Neuem die Aufgabe zu lösen, den Phenyläther darzustellen und zu untersuchen.

Die bei den Fettkörpern benutzten Methoden zur Aetherbildung lassen sich hier nicht anwenden, da die Chlor-, Brom- oder Jod-Derivate in der aromatischen Reihe nicht reactionsfähig genug sind, wie aus mannigfaltigen Versuchen hervorgeht, und die der Aethylschwefelsäure entsprechende Phenylverbindung bis jetzt nicht dargestellt ist. Man mufs daher statt dieser Derivate zur Gewinnung des Phenyläthers diejenigen aromatischen Verbindungen, welche am Leichtesten doppelten Austausch zeigen, also die Sulfosäuren oder die Diazoverbindungen als Ausgang wählen.

Wie C. Clemm angiebt *), ist es ihm nicht gelungen, durch Einwirkung von benzolsulfosaurem Kalium auf Phenolkalium den Phenyläther darzustellen.

Ich wählte also zu meinen Versuchen das Diazobenzol, und wie bereits in einer vorläufigen Notiz **) mitgetheilt wurde, ist es mir in der That gelungen, durch Einwirkung von Phenol auf schwefelsaures Diazobenzol eine Substanz zu erhalten, deren Analyse zur Formel des Phenyläthers führt und die nicht blofs ihrer Bildung nach, sondern auch nach ihren Eigenschaften unbedingt als Phenyläther angesehen werden mufs.

Da die von mir erhaltene Verbindung erhebliche Abweichungen von der von List und Limpricht einerseits und von Lesimple andererseits beschriebenen zeigt, so

*) Journ. f. pract. Chem. 1870, 147.

**) Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft 1870, 747 und Journ. f. pract. Chem. 1870, 143.

wiederholte ich die von den genannten Chemikern veröffentlichten Versuche.

Es ergab sich, dafs das Product, welches List und Limpricht erhielten, in der That Phenyläther ist, den diese Chemiker in nicht ganz reinem Zustande isolirt haben; der aber gereinigt mit dem von mir gefundenen identisch ist und der in diesem Zustande, wie ich weiter unten zeigen werde, beim Behandeln mit Schwefelsäure kein Diphenyl liefert.

Für den von Lesimple dargestellten Körper habe ich die von diesem Chemiker angegebenen Eigenschaften bestätigt gefunden; dagegen führte meine Analyse zu einer anderen Formel. Er enthält zwei Atome Wasserstoff weniger, als der Phenyläther, und ist als Diphenylenoxyd aufzufassen, d. h. als Diphenyl, in dem zwei Wasserstoffatome, und zwar in jedem Benzolkern eines, durch Sauerstoff vertreten sind.

In Folgendem werde ich zunächst den Phenyläther beschreiben und dann zu dem Diphenylenoxyd übergehen.

Phenyläther.

Von den beiden unten näher beschriebenen Darstellungsmethoden ist die zweite die geeignetste, sich den Phenyläther zu verschaffen.

1) *Darstellung des Phenyläthers aus schwefelsaurem Diazobenzol und Phenol.*

Mischt man schwefelsaures Diazobenzol und Phenol mit einander, so entweicht schon bei gewöhnlicher Temperatur, leichter bei gelindem Erwärmen, der Stickstoff, und es resultirt nach beendigter Reaction eine dickölige Flüssigkeit, die neben einer grofsen Menge von Phenol einen angenehm aromatisch riechenden Körper enthält. Dieser Geruch zeigt sich besonders deutlich bei dem Behandeln der Masse mit Kali- oder Natronlauge.

Bei jener Reaction wird der bei weitem gröfste Theil des schwefelsauren Diazobenzols zersetzt, ohne mit dem Phenol in Beziehung zu treten, und das Verhalten des ersteren zeigt die nothwendigen Vorsichtsmafsregeln an, um zu einer möglichst grofsen Ausbeute jenes Körpers zu gelangen. Das schwefelsaure Diazobenzol ist an der Luft zerfliefslich, zersetzt sich allmälig in wässeriger Lösung, und um so leichter, je weniger man das Auftreten von Wärme vermeidet.

Es wurde deshalb bei dem ersten Versuche schwefelsaures Diazobenzol in trockenem Zustande angewendet, welches auf die bekannte Weise durch Einleiten von salpetriger Säure in einen Brei von schwefelsaurem Anilin und Wasser dargestellt und durch Fällen mit entwässertem Weingeist und Aether aus seiner Lösung in Krystallen erhalten war. Diese Krystalle wurden mit trockenem Phenol im Ueberschufs in einer geräumigen flachen Schale gemischt, die Schale an einen kalten Ort über Schwefelsäure unter eine Glocke gestellt, die so eingerichtet war, dafs im Innern Luftwechsel durch einen Trockenapparat stattfinden konnte. Bald nach dem Mischen der beiden Körper wird die ganze Masse flüssig, Stickstoff entweicht; doch vergehen mehrere Wochen, ehe die Reaction vollendet ist, wenn, wie oben angegeben, Feuchtigkeit und Wärme vermieden wird.

Da aber, um nur einige Gramme des Phenyläthers zu erhalten, grofse Mengen von schwefelsaurem Diazobenzol nothwendig sind, zu dessen vollständiger Abscheidung in Krystallen bedeutende Quantitäten von wasserfreiem Alkohol und Aether erfordert werden, so gestaltet sich diese Darstellung zu einer ziemlich theueren und umständlichen, und ich zog es daher in der Folge vor, folgenden Weg einzuschlagen, der zwar noch geringere Ausbeute liefert, dafür aber einfacher und in kürzerer Zeit zum Ziele führt.

Schwefelsaures Anilin wurde mit Wasser zu einem dicken Brei zerrieben, unter starker Abkühlung und fortwährendem Umrühren ein rascher Strom salpetriger Säure durchgeleitet, bis eine dünnflüssige Lösung entstand, und diese direct mit Phenol gemischt. Ich habe dabei ein viertel Pfund schwefelsaures Anilin fast vollständig in schwefelsaures Diazobenzol verwandelt, was bei den oben angegebenen Vorsichtsmafsregeln leicht gelingt. Das Gemenge desselben mit Phenol wird häufig umgerührt, bis das Entweichen des Stickstoffs nachläfst, und zuletzt gelinde erwärmt. Bei gewöhnlicher Zimmerwärme genügt ein Tag, um den Stickstoff so weit entweichen zu lassen, dafs beim nachherigen Erwärmen eine nicht allzu stürmische Entwickelung desselben stattfindet. Dann setzt man Natronlauge im Ueberschufs zu, gieſst nach einiger Zeit das darin Unlösliche ab, behandelt es noch einmal mit Natronlauge und destillirt aus einer Retorte mit eingeleiteten Wasserdämpfen so lange, als noch Oeltropfen mit diesen übergehen. Das in Wasser untersinkende hellgelbe Oel wird getrennt, durch Ausziehen des Wassers mit Aether und Abdestilliren desselben noch eine geringe Menge des Oeles gewonnen, dieses gesammelt und für sich destillirt. Es beginnt bei 246° zu sieden und bei 260° ist die ganze Menge übergegangen. Nach zweimaligem Fractioniren zeigt das Oel constanten Siedepunkt zwischen 246 und 248°; bei höherer Temperatur destillirt nur eine geringe Menge des etwas verunreinigten Phenyläthers über. Das farblose, Anfangs dünnflüssige Oel verwandelt sich bei gewöhnlicher Temperatur nach einiger Zeit, rascher in einer Kältemischung unter Bildung von langen vierseitigen Nadeln oder Säulen vollständig in eine feste Masse, deren Schmelzpunkt bei 27° liegt.

Obiger Bildungsweise entspricht folgende Gleichung:

$$C_6H_5N_2HSO_4 + C_6H_5OH = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}O + SH_2O_4 + N_2.$$

Wird bei der Einwirkung von Phenol auf schwefelsaures Diazobenzol, wie oben angegeben, jede Spur von Feuchtigkeit vermieden, so wirkt die bei der Reaction frei werdende Schwefelsäure auf das überschüssige Phenol, Phenolsulfosäure bildend, die daran erkannt wurde, dafs ein Theil des Gemisches nach dem Entweichen des Stickstoffs mit Kalihydrat behandelt lange Nadeln von phenolsulfosaurem Kalium abschied.

Wie ich auch bei der Darstellung des Phenyläthers nach obiger Reaction verfuhr, immer blieb die Ausbeute eine äufserst geringe, so dafs ich aus 250,0 schwefelsaurem Diazobenzol höchstens 10,0 reinen Phenyläther erhielt.

2) *Darstellung des Phenyläthers aus benzoësaurem Kupfer.*

Bei der Darstellung des Phenyläthers nach der hier beschriebenen Methode folgte ich im Allgemeinen den Angaben von List und Limpricht*).

Aequivalente Mengen von benzoësaurem Natron und schwefelsaurem Kupfer wurden in concentrirter heifser Lösung zusammengegossen, wobei sich das benzoësaure Kupfer theilweise sogleich, fast vollständig beim Erkalten und hier in schönen Nadeln ausschied. Die Mutterlauge enthielt nur Spuren von benzoësaurem Salz, das sich nicht weiter gewinnen läfst, aus dem aber durch Behandeln mit stärkeren Säuren die geringe Menge Benzoësäure abgeschieden werden kann.

Ich nahm vier Pfund Benzoësäure in Arbeit, die fünf Pfund Kupfersalz liefern. Dieses wurde getrocknet, durch Erhitzen in flachen Schalen über freiem Feuer bei stetem Umrühren vom letzten Krystallwasser befreit, und nun in Quantitäten von 200 bis 300 Grm. aus Glasretorten über

*) Diese Annalen XC, 191.

freiem Feuer destillirt. Das Kupfersalz wird hierbei flüssig, und man kann die Flamme leicht so einrichten, dafs die Destillation gleichmäfsig und ruhig verläuft. Die gesammelten butterartigen Destillationsproducte wurden mit überschüssiger Natronlauge versetzt, und das Gemisch aus einem Oelbade unter wiederholtem Zusatz von Wasser so lange abdestillirt, als mit den Wasserdämpfen noch Oeltropfen übergingen. Aus den Rückständen in der Retorte wurden über $1^1/_2$ Pfd. fast reiner Benzoësäure wiedergewonnen.

Dieses Verfahren unterscheidet sich von dem von List und Limpricht angegebenen, insofern als Natronlauge statt des kohlensauren Natrons zur Bindung der sauren Destillationsproducte genommen wurde, und die Destillation des Gemenges aus einem Oelbade wahrscheinlich bei höherer Temperatur, als List und Limpricht anwandten, stattfand, so dafs der Phenyläther nicht im Rückstande, aus dem ihn jene Chemiker gewannen, blieb, sondern mit den Wasserdämpfen vollständig überging. Auf diese Weise läfst er sich leicht von dem benzoësauren Phenyläther, dem er, wie List und Limpricht fanden, hartnäckig anhängt, trennen, da jener vollständig im Rückstande der Destillation bleibt.

Das unter dem Wasser befindliche Oel wurde abgesondert, ersteres mit Aether ausgezogen, der Aether abdestillirt und so noch eine kleine Menge des Oeles gewonnen. Dieses wurde gesammelt, im Wasserbade erwärmt, um das vorhandene Benzol zu entfernen, und dann für sich destillirt. Der gröfste Theil ging zwischen 246 und 250° über; nur geringe Mengen niedriger und höher siedender Producte wurden abgesondert. Bei einer zweiten Destillation blieb der Siedepunkt constant zwischen 246 und 248°, und es wurden so aus den angewendeten vier Pfund Benzoësäure über dreifsig Gramme eines farblosen Oeles erhalten, das in einer Kältemischung vollständig erstarrte. Etwas von der rasch

zwischen Fliefspapier abgepreſsten Krystallmasse zeigte den Schmelzpunkt bei 27°. In Bezug auf physikalische Eigenschaften konnte ich keinen Unterschied von dem aus Diazobenzol und Phenol erhaltenen Phenyläther erkennen; auffällig nur war es, dafs der aus benzoësaurem Kupfer dargestellte, von constantem Siedepunkt, nachdem er in einer Kältemischung zum Erstarren gebracht war, bei gewöhnlicher Temperatur sehr rasch wieder flüssig wurde. Diese Abweichung deutete auf eine Verunreinigung des Phenyläthers hin, die durch Fractioniren nicht zú entfernen war.

Zu weiterem Vergleich mit den Angaben von **List** und **Limpricht** untersuchte ich zunächst sein Verhalten gegen Schwefelsäure, und fand, wie ich unten weiter ausführen werde, dafs der wie oben angegeben gereinigte Phenyläther von durchaus constantem Siedepunkt, allerdings beim Lösen in Schwefelsäure und nachherigem Verdünnen mit Wasser eine geringe Menge Diphenyl liefert, dafs dieses Auftreten des Diphenyls aber nur die Folge einer Verunreinigung ist und dem reinen Phenyläther nicht zukommt.

Im Folgenden gebe ich die Analysen des reinen Phenyläthers, und zwar bezieht sich Nr. I und II auf den aus schwefelsaurem Diazobenzol und Phenol, Nr. III auf den aus benzoësaurem Kupfer erhaltenen Phenyläther.

I. 0,3366 Grm. gaben 0,1817 H_2O und 1,0502 CO_2.
II. 0,2305 Grm. gaben 0,1242 H_2O und 0,7136 CO_2.
III. 0,2835 Grm. gaben 0,1564 H_2O und 0,8784 CO_2.

Hieraus berechnet sich die Formel des Phenyläthers = $C_{12}H_{10}O$.

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	III.
C_{12}	144	84,70	85,08	84,43	84,50
H_{10}	10	5,88	5,99	5,98	6,13
O	16	9,42	—	—	—
	170	100,00.			

Die Verbrennung mufs sehr vorsichtig ausgeführt werden, da der Phenyläther schon bei gelinder Wärme bemerkbare Tension besitzt, so dafs man leicht durch Verdampfen Verluste erleidet, und da er seiner bedeutenden Beständigkeit wegen leicht unzersetzt durch das glühende Kupferoxyd streicht.

Eigenschaften des Phenyläthers. — Die hier angeführten Beobachtungen beziehen sich sowohl auf den aus Diazobenzol und Phenol, als aus benzoësaurem Kupfer dargestellten Phenyläther.

Der Phenyläther stellt eine farblose feste Masse von angenehmem, an Geranium erinnerndem Geruche dar, die bei 28° schmilzt und bei 246° siedet. Schon geringe Mengen einer fremden Substanz verhindern das Erstarren. Auch der reine geschmolzene Phenyläther bleibt bei gewöhnlicher Temperatur sehr lange flüssig; wirft man aber einen Krystall des festen Phenyläthers hinein, so wird er sogleich durch die ganze Masse fest. Läfst man ihn geschmolzen längere Zeit an einem kühlen Orte stehen, so krystallisirt er häufig unter Bildung von grofsen vierseitigen Säulen.

Der Phenyläther ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und mischt sich mit Aether in jedem Verhältnisse. Auch Benzol und Eisessig lösen ihn leicht. Aus seinen Lösungen ist er nicht krystallisirt zu erhalten; beim Verdunsten oder Erkalten des Lösungsmittels erscheint er als Oel und wird erst nach längerer Zeit wieder fest, wenn jede Spur des ersteren entfernt ist.

Verhalten des Phenyläthers gegen Fünffach-Chlorphosphor. — Erwärmt man den Phenyläther mit Fünffach-Chlorphosphor in einer Retorte mit aufsteigendem Halse auf einem Wasserbade und destillirt dann ab, so gehen beide unverändert über. Dagegen wirkte Fünffach-Chlorphosphor ein, als ein Gemenge desselben mit Phenyläther und einem Zusatz von

Phosphoroxychlorid zehn Stunden auf 220° in einer geschlossenen Röhre erhitzt wurde. Beim Oeffnen der Röhre entwichen Ströme von Chlorwasserstoffgas; bei der Destillation ging eine grofse Menge von Dreifach-Chlorphosphor über, dann folgte das zugesetzte Phosphoroxychlorid und zuletzt zwischen 260 und 280° ein farbloses, chlorhaltiges Oel.

Monochlorbenzol, das durch Ersetzen des Sauerstoffs durch Chlor hätte entstehen können, war also nicht vorhanden.

Fünffach-Chlorphosphor wirkt hiernach chlorirend auf den Phenyläther.

Verhalten gegen Zinkstaub. — Leitet man den Phenyläther in einer Verbrennungsröhre über glühenden Zinkstaub nach der Baeyer'schen Methode, so wird er nicht reducirt; es entsteht weder Benzol noch Diphenyl. Er zeigt gegen dieses Reagens dieselbe Beständigkeit, wie das Anisol, das, wie C. Gräbe angiebt, sich ebenfalls nicht bei dieser Behandlung verändert.

Verhalten gegen Jodwasserstoff. — Wesentlich dagegen unterscheidet sich der Phenyläther von dem Anisol durch sein Verhalten gegen Jodwasserstoff; denn selbst während eines zehnstündigen Erhitzens der beiden in geschlossener Röhre auf 250° wird er nicht verändert. Man findet ihn in der erkalteten Röhre in grofsen schönen Krystallen ausgeschieden.

Verhalten gegen Chromsäure. — Auch Chromsäure zeigte nach längerem Erhitzen eines Gemisches derselben mit Phenyläther und Eisessig keine Einwirkung.

Verhalten gegen Schwefelsäure. — Schüttelt man den Phenyläther mit etwa dem gleichen Volum concentrirter englischer Schwefelsäure anhaltend und heftig, so löst er sich in der Kälte nach längerer Zeit (mehreren Tagen) vollständig und farblos auf, und beim Verdünnen mit Wasser

entsteht entweder gar keine Trübung, oder nur eine schwache, die von einer Ausscheidung eines kleinen Theiles noch unzersetzten Phenyläthers herrührt, der sich nach einiger Zeit in kleinen Tropfen am Boden des Gefäfses ansammelt. Rasch und leicht löst sich der Phenyläther in Schwefelsäure nach einigem Schütteln beim Erwärmen auf 100° C. In beiden Fällen entsteht wenigstens gröfstentheils die Bisulfosäure des Phenyläthers, die weiter unten beschrieben wird.

Nimmt man einen etwas weniger reinen Phenyläther, aus Diazobenzol und Phenol dargestellt, der nicht krystallisirt, so erhält man beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure in der Kälte nach einiger Zeit Krystalle von reinem Phenyläther, der langsamer angegriffen wird, als die Verunreinigungen. Man kann also in diesem Fall die Schwefelsäure als Reinigungsmittel benutzen.

Anders dagegen verhält sich der nach List und Limpricht aus benzoësaurem Kupfer dargestellte, durch wiederholte Destillation bei 246 bis 248° erhaltene Phenyläther gegen Schwefelsäure. Als ich nämlich einige Gramme dieses Phenyläthers in möglichst wenig Schwefelsäure, etwa dem gleichen Volum, durch anhaltendes Schütteln in der Kälte auflöste und dann mit Wasser verdünnte, trübte sich die Flüssigkeit und nach einiger Zeit schieden sich kleine glänzende Blättchen ab, ganz wie es Limpricht und Fittig fanden. Abfiltrirt und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt, wurden sie als farblose, angenehm riechende Krystalle erhalten, deren Schmelzpunkt bei 66° lag (Diphenyl 70,5° nach Fittig).

Ihre Menge war zu gering, um sie noch einmal umzukrystallisiren und einen constanten Schmelzpunkt zu erkennen, eine Verbrennung war noch weniger möglich. Auch jene beim Fractioniren des Phenyläthers unter 246° und über 248° aufgefangenen geringen Mengen eines unreineren Productes

zeigten dasselbe Verhalten; doch auch hier erhielt ich, wenn auch anscheinend etwas mehr, doch nur äufserst geringe Mengen jener Blättchen, so dafs ich sie nicht weiter untersuchen konnte.

Der annähernde Schmelzpunkt, so wie der characteristische, von dem des Phenyläthers wesentlich verschiedene Geruch machen aber das Auftreten von Diphenyl in hohem Grade wahrscheinlich und bestätigen Fittig's Angaben.

Da nun die nach den beiden oben beschriebenen Methoden erhaltenen Phenyläther sich in ihren physikalischen Eigenschaften vollkommen gleichen, da aber der aus Diazobenzol und Phenol erhaltene Phenyläther mit Schwefelsäure kein Diphenyl abspaltet, so lag die Vermuthung nahe, dafs der nach List und Limpricht erhaltene Phenyläther nicht rein, und das Diphenyl nur eine Beimischung, nicht ein Zersetzungsproduct desselben sei. Diese Beimengung war um so leichter zu übersehen und um so schwerer von ihm zu trennen, als die Siedepunktsdifferenzen beider sehr gering sind. (240° für Diphenyl nach Fittig, 246° für Phenyläther.) Auch bemerkt schon Fittig *), freilich aus anderen Gründen, dafs der von List und Limpricht dargestellte Phenyläther nicht ganz rein gewesen sei.

Da ich nicht hoffen durfte, bei den immerhin geringen Mengen des mir zu Gebote stehenden Phenyläthers durch fractionirte Destillation ein reines Product zu erhalten, da ferner der Phenyläther aus keinem Lösungsmittel sich krystallisiren läfst, verfuhr ich folgendermafsen: Ich liefs die ganze Menge des Phenyläthers in einem kalten Raume stehen, bis er theilweise erstarrte, liefs das Flüssige abtropfen, schmolz die feste Masse, liefs wieder erstarren und abtropfen und wiederholte dieses Verfahren so oft, bis die zurückblei-

*) Diese Annalen CXXV, 333.

bende Masse auch im geheizten Zimmer vollständig fest blieb und den richtigen Schmelzpunkt des Phenyläthers = 28° zeigte. Als ich nun einen Theil der Krystalle in möglichst wenig Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur auflöste und dann mit Wasser verdünnte, schied sich nicht die geringste Menge von Krystallen aus, sondern nur wenige kleine Oeltropfen, die als unzersetzter Phenyläther erkannt wurden. Bei einem zweiten Versuche blieb beim Verdünnen mit Wasser die Flüssigkeit klar; auch löst die Schwefelsäure den reinen Phenyläther vollkommen farblos auf. Jene flüssig gebliebenen Theile des Phenyläthers gaben, wie oben behandelt, deutliche Mengen der glänzenden Blättchen des Diphenyls. Hiernach ist das Auftreten desselben nur die Folge einer Verunreinigung des Phenyläthers.

Wie aus den oben angegebenen Eigenschaften des Phenyläthers hervorgeht, ist derselbe eine aufserordentlich beständige Verbindung, was nach unserer Kenntnifs der aromatischen Körper im Allgemeinen, sowie des Anisols und analog constituirter aromatischer Aether im Besonderen, zu erwarten war.

Im Folgenden werde ich einige Derivate des Phenyläthers beschreiben.

Phenyloxydbisulfosäure.

Zur Darstellung dieser Säure wurde der Phenyläther, wie oben angegeben, mit concentrirter englischer Schwefelsäure im Wasserbade erwärmt. Ein dem Phenyläther gleiches Volum Schwefelsäure genügt, um nach einigem Schütteln eine farblose Lösung zu erhalten. Diese wird mit Wasser verdünnt, wobei sie sich nicht trübt, mit kohlensaurem Baryt gesättigt und die Lösung des Barytsalzes vom schwefelsauren Baryt abfiltrirt. Beim Eindampfen der Lösung scheidet sich der phenyloxydbisulfosaure Baryt in Krusten aus, die man

auch, aber nur in sehr geringer Menge, beim Erkalten einer heifs gesättigten Lösung erhält.

Da er durch Umkrystallisiren schwer zu reinigen ist, wurde er wiederholt in heifsem Wasser aufgelöst und durch Abdampfen desselben zur Ausscheidung gebracht. So gereinigt wurde er analysirt. Die Wasserbestimmung ergab keine zu einer bestimmten Formel passenden Zahlen, was vielleicht daran liegt, dafs das Salz theils aus siedender Lösung, theils noch beim Erkalten sich ausgeschieden hatte.

In den folgenden Zahlenangaben bezieht sich I. auf den Phenyläther aus Diazobenzol und Phenol, II. auf den aus benzoësaurem Kupfer.

Die Barytbestimmung durch Glühen des bei 120° getrockneten Salzes, Befeuchten mit Schwefelsäure und abermaliges Glühen ergab :

I. 0,3102 Grm. gaben 0,1549 $BaSO_4$ = 0,0910 Ba.
II. 0,2686 Grm. gaben 0,1340 $BaSO_4$ = 0,0788 Ba.

Die Verbrennung mit chromsaurem Blei ausgeführt ergab :

I. 0,2315 Grm. gaben 0,0432 H_2O und 0,2660 CO_2.
II. 0,4462 Grm. gaben 0,0778 H_2O und 0,5104 CO_2.

Aus diesen Zahlen ergiebt sich die Zusammensetzung des phenyloxydbisulfosauren Baryts nach der Formel $C_{12}H_8BaS_2O_7$:

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C_{12}	144	30,96	31,33	31,17
H_8	8	1,72	2,07	1,93
Ba	137	29,46	29,36	29,33
S_2	64	13,76	—	—
O_7	112	24,08	—	—
	465	99,99.		

Die Säure ist also die Bisulfosäure des Phenyläthers und ihrer Bildung entspricht folgende Gleichung :

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}O + 2(SH_2O_4) = C_{12}H_8O\left\{\begin{matrix}SO_2OH\\SO_2OH\end{matrix}\right. + 2(H_2O).$$

Das Barytsalz, durch Eindampfen seiner Lösungen bis zur Ausscheidung des gröfsten Theiles desselben gewonnen, stellt ein krystallinisches Pulver dar, das nur wenig mehr in heifsem Wasser löslich ist, als in kaltem, und dabei nur in geringer Menge herauskrystallisirt. Es bedarf zur Lösung keiner bedeutenden Quantität Wasser; doch löst es sich, einmal getrocknet, sehr langsam darin auf. In Aether und Weingeist ist es unlöslich. Eisenchlorid giebt keine Reaction.

Vergleicht man diese Angaben mit denen von Fittig *), so zeigt sich, dafs Fittig offenbar dasselbe Salz untersucht hat, da in den Angaben über die Eigenschaften nur ganz geringe Abweichungen stattfinden.

Fittig leitet aus seinen Analysen die Formel $C_{12}H_8BaS_2O_8$ ab, die, wie man sieht, sich nur durch ein Mehr von 1 Atom Sauerstoff von der von mir gegebenen unterscheidet; doch passen z. B. die Barytbestimmungen von Fittig selbst besser zu der letzteren.

Berechnet für $C_{12}H_8BaS_2O_7$		Fittig fand I.	II.	Berechnet für $C_{12}H_8BaS_2O_8$	
Ba	29,46	29,15	29,19	Ba	28,50.

Nach unserem Verständnifs der Substitutionserscheinungen mufs die erstere Formel als die richtige angenommen werden.

Die freie Säure erhält man durch Zerlegung des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen auf dem Wasserbade als eine farblose syrupdicke Flüssigkeit, die nach längerem Stehen im Exsiccator ziemlich grofse harte Krystalle abscheidet. Diese zerfliefsen an der Luft, sind leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Auch die freie Säure giebt mit Eisenchlorid keine Reaction.

Unter geeigneten Bedingungen bildet sich auch die Monosulfosäure; doch ist es mir noch nicht gelungen, ein Salz

*) Diese Annalen CXXV, 330.

derselben hinreichend rein darzustellen, wie überhaupt die Monosubstitutionsproducte des Phenyläthers nur schwer zu erhalten zu sein scheinen.

Phenyloxydbisulfosaures Natron, $C_{12}H_8O\begin{cases}SO_2ONa\\SO_2ONa\end{cases}$, wird durch Sättigen der freien Säure mit kohlensaurem Natron erhalten. Bei der Analyse gab auch hier die Wasserbestimmung keine passenden Zahlen; es wurde etwas mehr als ein halbes Aequivalent gefunden. Zur Bestimmung des Natriums wurde das Salz mit Schwefelsäure befeuchtet und geglüht, dieselbe Operation noch einmal wiederholt und folgendes Resultat erhalten:

0,364 Grm. gaben 0,1367 Na_2SO_4 = 0,0443 Na.

	Berechnet	Gefunden
Na	12,29	12,16.

Das Salz läfst sich aus seiner heifs gesättigten Lösung beim Erkalten in Krystallen erhalten, die unter dem Mikroscop als rhomische Tafeln erscheinen. Es ist ziemlich leicht in Wasser, nicht in Weingeist löslich.

Das *Silbersalz*, durch Digestion der freien Säure mit frisch gefälltem Silberoxyd erhalten, krystallisirt aus der heifs gesättigten Lösung beim Erkalten in kleinen warzenförmigen Krystallaggregaten ohne Krystallwasser. Es ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Weingeist. Zur Analyse wurde das Salz geglüht, mit Salzsäure befeuchtet und wieder geglüht. Es ergab sich

0,6576 Grm. Substanz gaben 0,3483 AgCl = 0,2620 Ag.

	Berechnet	Gefunden
Ag	39,66	39,24.

Das *Bleisalz* erscheint unter dem Mikroscop in feinen Nadeln.

Binitrophenyläther.

Rauchende Salpetersäure wird langsam und vorsichtig zu dem gut abgekühlten Phenyläther getröpfelt und allmälig

so viel zugesetzt, bis keine Einwirkung mehr stattfindet und der Phenyläther vollständig in der Säure gelöst ist. Beim Eingiefsen in Wasser scheidet sich eine gelbliche zähe Masse aus. Diese wird in Alkohol gelöst, die Lösung zur Krystallisation gebracht und die Krystalle durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt.

Die Verbrennung mit Kupferoxyd und vorgelegten Kupferspähnen gab folgende Zahlen :

I. 0,2218 Grm. gaben 0,0659 H_2O und 0,4472 CO_2.
II. 0,1766 Grm. gaben 0,0496 H_2O und 0,3577 CO_2.

Die Stickstoffbestimmung, nach der Methode von Dumas ausgeführt, ergab :

0,2407 Grm. Substanz lieferten 20,0 CC. Stickstoff bei 11° C. und 761 MM. Barometerstand.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel $C_{12}H_8O(NO_2)_2$.

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	III.
C_{12}	144	55,38	54,98	55,24	—
H_8	8	3,07	3,30	3,12	—
N_2	28	10,76	—	—	11,04
O_6	80	30,77	—	—	—
	260	99,98.			

Der Binitrophenyläther stellt vollkommen gereinigt farblose oder wenig gelblich gefärbte, lange, seideglänzende Nadeln dar. Er löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Essigsäure. Der Schmelzpunkt wurde bei 135° gefunden. Er läfst sich in höherer Temperatur unzersetzt destilliren.

Biamidophenyläther.

Kocht man den Binitrophenyläther anhaltend mit Zinn und Salzsäure und setzt von Zeit zu Zeit neue Säure und Zinn zu, so erfolgt allmälig vollständige Auflösung. Diese wurde auf dem Wasserbade concentrirt; doch liefs sich eine Doppelverbindung des Biamidophenyläthers mit Chlorzinn in

Krystallen nicht erhalten. Die Lösung wurde nun verdünnt, mit Schwefelwasserstoff das Zinn ausgefällt und die filtrirte Flüssigkeit eingedampft. Auch hier liefsen sich Krystalle nicht erhalten, sondern nur nach vollständigem Eindampfen auf dem Wasserbade eine wenig gefärbte gummiartige Masse, die rasch zerflofs und sich an der Luft allmälig intensiv dunkelroth färbte.

Da auf diese Weise kein reiner Körper zu erhalten war, verfuhr ich bei einer neuen Darstellung so, dafs ich die vom Schwefelzinn abfiltrirte Flüssigkeit sogleich concentrirte, mit Ammoniak zersetzte und rasch zur Trockne eindampfte. Die trockene Masse wurde mit Weingeist ausgezogen, die Lösung zur Krystallisation gebracht und die erhaltenen Krystalle wiederholt aus Weingeist umkrystallisirt.

Die Analyse ergab folgende Zahlen :

0,2081 Grm. gaben 0,1136 H_2O und 0,5476 CO_2.

Diese Zahlen passen für die Formel des Biamidophenyläthers $C_{12}H_8O(NH_2)_2$.

	Berechnet		Gefunden
C_{12}	144	72,00	71,76
H_{12}	12	6,00	6,06
O	16	8,00	—
N_2	28	14,00	—
	200	100,00.	

Der Biamidophenyläther stellt, wiederholt aus Weingeist umkrystallisirt, wenig gefärbte, im reinen Zustande wohl farblose Schuppen dar, die vollkommen trocken sich unzersetzt halten, an feuchter Luft aber allmälig intensiv dunkel werden. Der Schmelzpunkt wurde bei ungefähr 185° gefunden. Der Biamidophenyläther ist nicht ohne Zersetzung flüchtig; er färbt sich beim Erhitzen dunkel und verkohlt zuletzt.

Der Biamidophenyläther bildet mit Schwefelsäure ein leicht in schönen Nadeln krystallisirendes Salz, das leicht in Wasser, nicht in Alkohol löslich ist.

Zu weiterer Untersuchung des Biamidophenyläthers, so wie des aus ihm sich bildenden dunkelrothen Körpers, der wahrscheinlich Imidophenyläther ist, fehlte mir das Material.

Bibromphenyläther.

Zur Darstellung desselben wird der Phenyläther in dem gleichen Volum Schwefelkohlenstoff gelöst, unter guter Abkühlung Brom allmälig hineingetröpfelt, bis die Farbe desselben nicht mehr verschwindet, und nun noch ein kleiner Ueberschufs zugesetzt. Es entweicht dabei Bromwasserstoffsäure und nach einiger Zeit wird die ganze Masse fest. Diese wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,2143 Grm. Substanz mit Kalk geglüht gaben 0,2450 AgBr = 0,1042 Br.

Die Verbrennung mit Kupferoxyd und vorgelegtem Silberblech ergab:

0,2143 Grm. gaben 0,0467 H_2O und 0,3210 CO_2.

Diese Zahlen führen zur Formel $C_{12}H_8OBr_2$.

	Berechnet		Gefunden
C_{12}	144	43,90	43,68
H_8	8	2,43	2,58
Br_2	160	48,78	48,65
O	16	4,87	—
	328	99,98.	

Der Bibromphenyläther krystallisirt aus Weingeist in concentrisch gruppirten, langen, farblosen, perlmutterglänzenden Blättchen. Er ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig und mischt sich mit Aether in jedem Verhältnifs. Sein Schmelzpunkt liegt zwischen 53 und 55°; er destillirt über 360° ohne Zersetzung.

Diphenylenoxyd.

Darstellung. — Das von Lesimple angegebene Verfahren, den Phenyläther darzustellen, führt nicht zu diesem Körper, sondern zu dem um 2 At. Wasserstoff ärmeren Diphenylenoxyd.

Ich verfuhr genau nach Lesimple's Angaben: In einer gläsernen Retorte wurden etwa 100 Grm. phosphorsaurer Phenyläther, dargestellt durch Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Phenol und nachherige Destillation, mit einem grofsen Ueberschufs von frisch ausgeglühtem Kalk (mindestens 250 Grm.) allmälig erhitzt, während der Hals der Retorte aufwärts gerichtet war, und dann destillirt. Unter Ausscheidung von Kohle, Entweichen von Gasen destillirte ein öliger Körper über, der gröfstentheils erstarrte und ein Gemenge eines festen mit einem flüssigen Körper darstellte, zuweilen auch sogleich bei der Destillation eine homogene feste Masse bildete.

Das Destillat wurde mit Kalilauge erwärmt, das darin Unlösliche mit Wasser gewaschen, zwischen Fliefspapier abgepreſst und aus Weingeist zum Krystallisiren gebracht. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel gereinigt, wurde der Körper der Analyse unterworfen.

Die Verbrennung ergab folgende Zahlen:

0,2047 Grm. gaben 0,0947 H_2O und 0,6436 CO_2.
0,2069 Grm. gaben 0,0899 H_2O und 0,6476 CO_2.
0,2790 Grm. gaben 0,1223 H_2O und 0,8756 CO_2.

Hieraus berechnet sich die Formel $C_{12}H_8O$ und nicht die des Phenyläthers $C_{12}H_{10}O$.

	Berechnet für $C_{12}H_8O$		Gefunden I.	II.	III.		Berechnet für $C_{12}H_{10}O$	
C_{12}	144	85,71	85,74	85,37	85,59	C_{12}	144	84,70
H_8	8	4,76	5,14	4,82	4,67	H_{10}	10	5,88
O	16	9,53	—	—	—	O	16	9,42
	168	100,00					170	100,00

Vergleicht man die gefundenen Zahlen mit den von Lesimple angegebenen, der nur eine Analyse anführt, so findet sich eine hinreichende Uebereinstimmung im Wasserstoffgehalt. Lesimple fand 5,1, also zu wenig für den berechneten Wasserstoff des Phenyläthers. Nicht übereinstimmend mit Lesimple's Angaben (C = 84,7) zeigt sich der von mir gefundene Kohlenstoffgehalt. Da aber alle Eigenschaften den von mir untersuchten Körper als rein documentirten, da sie auch mit den von Lesimple angegebenen übereinstimmten, da ferner drei Verbrennungen mir hinreichend genaue Zahlen gaben, so kann ich nur vermuthen, dafs Lesimple nicht vollständig verbrannt hat, was bei der Schwerverbrennlichkeit der Substanz, die äufserst leicht unzersetzt durch das glühende Kupferoxyd streicht, leicht möglich ist.

Eigenschaften des Diphenylenoxyds. — Das Diphenylenoxyd stellt, aus Weingeist krystallisirt, kleine farblose Blättchen von angenehmem Geruch dar. Der Schmelzpunkt der Krystalle liegt bei 80 bis 81°, der Siedepunkt bei 273°. Das Diphenylenoxyd ist unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Weingeist und wird von Aether, Benzol und Eisessig in grofsen Mengen aufgenommen.

Verhalten des Diphenylenoxyds. — Erwärmt man das Diphenylenoxyd mit Fünffach-Chlorphosphor in einer Retorte mit aufwärts gerichtetem Halse auf einem Wasserbade und destillirt dann ab, so gehen beide Körper, ohne auf einander eingewirkt zu haben, über. Eine Einwirkung aber fand statt, als beide mit einem Zusatz von Phosphoroxychlorid während zehn Stunden in geschlossener Röhre auf 220° erhitzt wurden. Beim Oeffnen der Röhre entwich Chlorwasserstoffgas; bei der Destillation ging neben Dreifach-Chlorphosphor und dem zugesetzten Phosphoroxychlorid ein chlorhaltiger fester Körper über, dessen Siedepunkt über 360° lag. Der Schmelz-

punkt wurde bei 92° gefunden; doch war seine Menge zu gering, um ihn vollkommen rein zu erhalten und weiter zu untersuchen.

Fünffach-Chlorphosphor wirkt demnach chlorirend auf das Diphenylenoxyd.

Ueber glühenden Zinkstaub in einer Verbrennungsröhre destillirt das Diphenylenoxyd unverändert über.

Auch Jodwasserstoff zeigte beim Erhitzen mit dem Diphenylenoxyd während zehn Stunden auf 250° in geschlossener Röhre wie bei dem Phenyläther keine Einwirkung.

Concentrirte englische Schwefelsäure löst das Diphenylenoxyd beim Umschütteln in der Kälte nach einiger Zeit, rascher beim Erwärmen auf und bildet mit ihm die Bisulfosäure, die im Folgenden beschrieben wird.

Diphenylenoxydbisulfosäure.

Wie so eben erwähnt, löst sich das Diphenylenoxyd sowohl in der Kälte, als in der Wärme, und zwar leichter, als der Phenyläther in concentrirter englischer Schwefelsäure, und in beiden Fällen habe ich dieselbe Säure, die Bisulfosäure, erhalten. Zur Darstellung wurden gleiche Volume Diphenylenoxyd und Schwefelsäure im Wasserbade erwärmt, bis Lösung eintrat.

Die farblose Auflösung wurde mit Wasser verdünnt, wobei sie klar blieb, mit kohlensaurem Baryt gesättigt, filtrirt und concentrirt. Beim Erkalten der heifs gesättigten Lösung schied sich das Barytsalz in Nadeln aus. Zur Analyse wurde es bei 150° getrocknet, bis das Gewicht constant blieb.

Die Verbrennung mit chromsaurem Blei ergab :

0,3274 Grm. gaben 0,0591 H_2O und 0,3590 CO_2.
0,2459 Grm. gaben 0,0387 H_2O und 0,2682 CO_2.
0,1901 Grm. gaben 0,0287 H_2O und 0,2108 CO_2.

0,3468 Grm. gaben 0,1685 $BaSO_4$ = 0,0990 Ba.
0,2745 Grm. gaben 0,1329 $BaSO_4$ = 0,0781 Ba.

Diese Zahlen passen nicht zu der Formel des wasserfreien Salzes; wohl aber sehr gut, wenn man ein Mol. H_2O zuaddirt.

	Berechnet für $C_{12}H_6O\{^{SO_2O}_{SO_2O}\}Ba + H_2O$		Gefunden				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C_{12}	144	29,93	29,90	29,74	30,24	—	—
H_8	8	1,66	2,00	1,74	1,67	—	—
S_2	64	13,31	—	—	—	—	—
O_8	128	26,61	—	—	—	—	—
Ba	137	28,48	—	—	—	28,56	28,46
	481	99,99.					

Die Formel des wasserfreien Salzes würde erfordern:

C_{12}	144	31,10
H_6	6	1,29
S_2	64	13,82
O_7	112	24,19
Ba	137	29,59
	463	100,00.

Versuche, durch Hinüberleiten eines trockenen Luftstromes über das Salz bei 150° das letzte Wasser auszutreiben, führten nicht zum Ziel.

Der diphenylenoxydbisulfosaure Baryt krystallisirt aus seiner heifs gesättigten Lösung in deutlichen Nadeln. Eine Lösung des Salzes besitzt noch bei grofser Verdünnung eine schön blaue Fluorescenz.

Eisenchlorid giebt weder mit dem Salz noch mit der freien Säure eine Reaction.

Letztere ist zerfliefslich, läfst sich aber im Exsiccator krystallisirt erhalten.

Binitrodiphenylenoxyd.

Das Diphenylenoxyd verwandelt sich bei vorsichtigem Behandeln mit rauchender Salpetersäure leicht in ein schweres

gelbliches Pulver. Dieses wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt.

Mit Kupferoxyd und vorgelegten Kupferdrehspähnen verbrannt gab es folgende Zahlen:

0,2027 Grm. gaben 0,0471 H_2O und 0,4154 CO_2.

0,2376 Grm. gaben 0,0572 H_2O und 0,4856 CO_2.

Die Stickstoffbestimmung nach Dumas ergab:

0,2060 Grm. Substanz gaben 18,05 CC. bei 16° C. und 757,7 MM. Barometerstand.

Hieraus berechnet sich die Formel $C_{12}H_6O(NO_2)_2$.

	Berechnet		Gefunden I.	II.	III.
C_{12}	144	55,81	55,89	55,73	—
H_6	6	2,32	2,58	2,67	—
N_2	28	10,85	—	—	11,39
O_5	80	31,01	—	—	—
	258	99,99.			

Das Binitrodiphenylenoxyd krystallisirt aus Weingeist in undeutlichen Krystallen, die getrocknet ein leichtes voluminöses weifses Pulver darstellen.

Es ist sehr schwer in Weingeist löslich, leichter in Aether, Benzol und Eisessig. Sein Schmelzpunkt wurde bei 200° gefunden. Für sich erhitzt sublimirt ein Theil, während ein anderer zerstört wird.

Durch Behandlung des Binitrodiphenylenoxyds mit Zinn und Salzsäure erhält man die Amidoverbindung, die sich ebenfalls wie der Amidophenyläther an der Luft rasch dunkel färbt. Sie wurde wegen Mangel an Material nicht weiter untersucht.

Bibromdiphenylenoxyd.

Zur Darstellung wird Diphenylenoxyd in Schwefelkohlenstoff gelöst, Brom in Tropfen langsam zugesetzt, so lange, bis die Farbe nicht mehr verschwindet, und dann noch ein

kleiner Ueberschufs gegeben. Bromwasserstoff entweicht und die Reaction geht leicht und vollständig von Statten. Die erhaltene Masse wird mit Kalilauge behandelt und wiederholt aus Weingeist umkrystallisirt.

Die Verbrennung mit Kupferoxyd und vorgelegtem Silberblech ergab :

0,2230 Grm. gaben 0,0399 H_2O und 0,3588 CO_2.

0,2450 Grm. mit Aetzkalk geglüht gaben 0,2845 AgBr = 0,1210 Br.

Hieraus berechnet sich die Formel $C_{12}H_6OBr_2$.

	Berechnet		Gefunden	
C_{12}	144	44,17	43,88	—
H_6	6	1,84	1,98	—
Br_2	160	49,08	—	49,38
O	16	4,91	—	—
	326	100,00.		

Das Bibromdiphenylenoxyd krystallisirt aus Weingeist in kleinen glänzenden farblosen Blättchen. Es ist ziemlich schwer in Weingeist, leichter in Benzol, Eisessig und Aether löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 185°, in höherer Temperatur destillirt es unzersetzt.

Wie aus der vorliegenden Untersuchung ersichtlich ist, besitzt der durch Destillation von phosphorsaurem Phenyläther mit Kalk dargestellte Körper in seinen Eigenschaften und Verhalten eine grofse Aehnlichkeit mit dem Phenyläther, und diese berechtigt zu der Annahme einer analogen Constitution. Keine andere Ansicht dürfte wohl eben so leicht und ungezwungen dem Mitgetheilten entsprechen, als die von mir vertretene, dafs jener Körper als Diphenylenoxyd, d. h. als ein Diphenyl aufzufassen sei, in dem zwei Wasserstoff und zwar in jedem Benzolkern eins durch ein Sauerstoffatom ersetzt sind, da, wie Kekulé in seinem Lehrbuche hervorhebt, es nicht wahrscheinlich ist, dafs zwei Wasserstoffatome in demselben Benzolkern durch ein zweiwerthiges Element ersetzt werden.

Eine Gleichung für die Bildung des Diphenylenoxyds wage ich nicht zu geben; doch kann man vermuthen, dafs wie bei der Bildung von Diphenyl beim Durchleiten von Benzol durch glühende Röhren zunächst zwei Atome phosphorsaurer Phenyläther sich in ähnlicher Weise an einander lagern, aus denen dann durch Einwirkung des Kalks das Diphenylenoxyd sich abspaltet. Für diese Auffassung spricht der Umstand, dafs bei der Reaction keine bemerkbare Spur von Phenyläther auftritt. Auch macht es das Verhalten des Phenyläthers, der unzersetzt durch rothglühende Röhren destillirt, wahrscheinlich, dafs das Diphenylenoxyd nicht aus dem Phenyläther entstanden, sondern das directe Product der Reaction ist.

Prof. Graebe's Laboratorium in Königsberg, Juli 1871.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Innsbruck.

11. Ueber Disulfobenzoësäure und eine neue Dioxybenzoësäure;

von *L. Barth* und *K. Senhofer.*

Aus der Benzoësäure hatte man bisher nur eine Monosulfosäure dargestellt. Mehrere Gründe liefsen es uns interessant erscheinen, die Gruppe $SH\Theta_3$ zweimal in das Molecul der Benzoësäure einzuführen. Nach mehrfachen vergeblichen Versuchen ist uns diefs gelungen, und zwar fanden wir in der wasserfreien Phosphorsäure ein Mittel, diesen Zweck zu erreichen, wenn man sie mit Vitriolöl, besser noch

mit den zum Theil krystallisirenden, erst übergehenden Antheilen, die bei der Destillation des Vitriolöls erhalten werden, gemischt, unter erhöhtem Drucke auf Benzoësäure wirken läfst.

Das Verfahren, dessen wir uns zur Darstellung der Disulfobenzoësäure bedienten, ist kurz folgendes. Etwa 10 Grm. Benzoësäure wurden mit circa 20 Grm. Vitriolöl erwärmt, nach dem Erkalten mit etwa 15 Grm. wasserfreier Phosphorsäure und 15 bis 20 Grm. des oben erwähnten breiigen Destillats aus Vitriolöl in starke Glasröhren eingeschlossen und im Luftbade durch 3 bis 4 Stunden auf 250° erhitzt. Nach dem Auskühlen zeigte sich in den Röhren beim Oeffnen nur ein geringer Druck und war der Geruch nach schwefliger Säure bemerkbar. Die Masse in den Röhren war homogen, braun gefärbt und dickflüssig. Sie wurde in Wasser gegossen und die wässerige Lösung mit Baryumcarbonat erhitzt. Vom kohlensauren und schwefelsauren Baryt filtrirt, zeigte das eingeengte Filtrat nach dem Versetzen mit Salzsäure bald krystallinische Ausscheidungen eines Barytsalzes, die unter dem Mikroscope als büschelförmig vereinigte Nadeln erschienen *). Die darüber stehende Lösung schied beim Eindampfen noch mehrmals dasselbe Salz aus, schliefslich bleibt in den Mutterlaugen Chlorbaryum. Das Salz entspricht lufttrocken der Formel

$$C_7H_4S_2BaO_8 + 2\,H_2O = C_6H_3\begin{cases}COOH\\SO_3\\Ba\\SO_3\end{cases} + 2\,H_2O.$$

Es verlor bei 160° getrocknet 7,84 pC. Wasser. Für obige Formel berechnen sich 7,94 pC.

---

*) Es ist vortheilhaft, durch Salzsäurezugabe ein saures Salz zu erzeugen, das sich durch seine Schwerlöslichkeit sehr gut zur Reindarstellung der Säure verwenden läfst.

Das getrocknete Salz gab bei der Analyse folgende Procentgehalte:

	gefunden	berechnet
C	19,8	20,1
H	1,3	0,9
Ba	32,5 bis 32,8	32,9
S	15,4	15,3
O	—	30,7.

Zur Darstellung der freien Säure sowie der übrigen Salze wurde aus dem sauren Barytsalze zuerst durch Kochen mit Baryumcarbonat das neutrale Barytsalz dargestellt.

Dieses krystallisirt in kleinen gut ausgebildeten Prismen und hat lufttrocken die Formel

$$2\,(C_7H_3S_2O_6)Ba_3 + 7\,H_2O.$$

Es verliert sein Krystallwasser bei 160°:

	gefunden	berechnet
H_2O	11,3	11,5.

Das lufttrockene Salz enthielt:

	gefunden	berechnet
Ba	41,5 bis 41,6	42,4.

Fällt man die Lösung des neutralen Barytsalzes durch ammoniakalische Bleizuckerlösung, so erhält man einen voluminösen weifsen Niederschlag, der durch Schwefelwasserstoff zersetzt die freie Säure liefert. Da aber das Bleisalz nicht unlöslich in Wasser ist, erscheint es vortheilhafter, das Barytsalz durch Schwefelsäure genau zu zersetzen, vom schwefelsauren Baryt zu filtriren und das Filtrat einzudampfen. Man erhält nach dem Verjagen des Wassers eine weifse krystallinische Masse, die noch aschenhaltig war und deshalb in absolutem Alkohol aufgenommen wurde, wobei ein geringer Rückstand ungelöst hinterblieb. Der Alkohol wurde verjagt, die zurückgebliebene Säure in Wasser aufgenommen und im Vacuum über Schwefelsäure stehen gelassen. Man erhielt eine äufserst hygroscopische weifse Krystallmasse, die unter

dem Mikroscope nadelförmige Prismen zeigt *). Der Wassergehalt der Säure läfst sich nicht bestimmen. Bei 130° getrocknet, wobei sie schon anfängt bräunlich zu werden, hält sie noch ein Molecul Wasser zurück. Die Analyse führte zu der Formel :

$$C_6H_3\begin{cases}COOH\\SHO_3\\SHO_3\end{cases} + H_2O.$$

	gefunden	berechnet
C	27,8	28,0
H	3,2	2,7
S	21,5	21,3.

Bei 140° getrocknet wird die Substanz ganz braun und entspricht dann annähernd der Formel :

$$C_6H_3\begin{cases}COOH\\SHO_3\\SHO_3\end{cases}.$$

	gefunden	berechnet
C	29,2	29,8
H	2,9	2,1
O	—	22,7.

Kupfersalz. — Kocht man die wässerige Lösung der freien Säure mit Kupferhydroxyd, filtrirt und dampft ein, so erhält man eine krystallinische, aus mikroscopischen feinen Nädelchen bestehende Masse, hellgrün gefärbt, in Wasser leicht löslich.

Das Salz hat lufttrocken die Formel $2(C_7H_3S_2O_8)Cu_3 + 8^1/_2 H_2O$ und verliert sein Krystallwasser bei 130°.

	gefunden	berechnet
H_2O	16,9	16,98.

*) Diese freie Sulfosäure wird manchmal in zolllangen glatten Nadeln erhalten, wenn man den Inhalt der Röhren, in denen sie ursprünglich dargestellt wurde, mit wenig Wasser vermischt in offenen Gefäfsen längere Zeit stehen läfst. Von der Schwefelsäure durch Pressen möglichst befreit, ist sie eben so zerfliefslich, wie die aus dem Barytsalz dargestellte Säure.

Die getrocknete Substanz enthielt :

	gefunden	berechnet
Cu	25,6	25,4.

Silbersalz. — Es wird dargestellt, indem man die freie Säure in Ammoniak löst, den Ueberschufs des Ammoniaks im Wasserbade verjagt und die so entstandene Lösung des neutralen Ammonsalzes mit Fluorsilber fällt. Weifser krystallinischer Niederschlag, vom Lichte nicht schnell geschwärzt. Er hat lufttrocken die Formel $C_7H_3Ag_3S_2O_8 + 2H_2O$ und verliert sein Krystallwasser bei 130°.

	gefunden	berechnet
H_2O	5,6	5,6.

Die bei 130° getrocknete Substanz enthielt :

	gefunden	berechnet
Ag	53,65	53,73.

Cadmiumsalz, erhalten durch Kochen der freien Säure mit kohlensaurem Cadmium, Filtriren und Einengen des Filtrats, stellt eine sehr lösliche weifse krystallinische Masse dar, deren Cadmiumgehalt etwas kleiner, als dem neutralen Salze entspricht, gefunden wurde, wahrscheinlich wegen geringer Beimischung von etwas saurem Salze.

Natronsalz. — Durch sorgfältiges Neutralisiren der freien Säure mit Soda. Grofse, dicke, wohlausgebildete Prismen, sehr löslich in Wasser.

Kalisalz, wie das Natronsalz dargestellt. Farblose feine weiche Nadeln, die lufttrocken der Formel $C_7H_3K_3S_2O_8 + 1^1/_2 H_2O$ entsprechen. Sie verlieren ihr Krystallwasser bei 130°.

	gefunden	berechnet
H_2O	6,7	6,4.

Die trockene Substanz enthielt :

	gefunden	berechnet
K	28,9	29,5.

Erhitzt man das Kalisalz der eben beschriebenen Sulfosäure mit überschüssigem Kalihydrat, so färbt sich die Masse röthlich, dann bei stärkerem Erhitzen grünlich, endlich wieder röthlich, es tritt Wasserstoffentwickelung ein und in diesem Stadium unterbricht man den Procefs. Beim Ansäuern mit Schwefelsäure entweichen Ströme von schwefliger Säure und Aether nimmt aus der sauren Flüssigkeit eine neue Säure auf, die nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels in dicken Krusten hinterbleibt und nach mehrmaligem Umkrystallisiren zolllange massive Prismen oder lange dünne concentrisch gruppirte Nadeln zeigt, die in kaltem Wasser ziemlich, in heifsem sehr leicht löslich sind, sich auch sehr leicht in Alkohol und Aether auflösen. Diese neue Säure, von der man fast genau die von der Theorie verlangte Menge erhält, hat die Formel der Protocatechusäure, unterscheidet sich aber scharf von dieser durch ihre Krystallform, den Krystallwassergehalt, den Mangel einer Farbenreaction mit Eisenchlorid und dadurch, dafs sie von Bleizuckerlösung nicht gefällt wird. Ihr Geschmack ist rein sauer. Sie schmilzt erst oberhalb 220°, doch ist ihr Schmelzpunkt nicht genau zu bestimmen. Dabei sublimirt ein Theil, ein Theil zersetzt sich. Wir nennen diese neue Säure *Dioxybenzoësäure* *). Eine charakteristische Reaction zeigt sie gegen Schwefelsäure. Erwärmt man eine Probe mit concentrirter Schwefelsäure, so löst sie sich mit tief rother Farbe darin auf und auf Wasserzusatz fallen schön grüne, undeutlich krystallinische Flocken heraus. Wir werden später noch auf dieses Product zurückkommen.

---

*) In einer früheren Abhandlung hat der Eine von uns die aus Sulfoxybenzoësäure entstehende Säure Dioxybenzoësäure genannt. Damit war damals nur eine generelle Bezeichnung gemeint. Da sich die damals erhaltene Dioxysäure als identisch mit Protocatechusäure erwies, so blieb für dieselbe selbstverständlich der ältere Name.

Die Säure krystallisirt mit Krystallwasser, und zwar entspricht sie lufttrocken der Formel $C_7H_6O_4 + 1^1/_2 H_2O$.

Bei 100 bis 105° getrocknet ergab sie

	gefunden		berechnet
H_2O	15,1	14,8	14,9.

Beim längeren Liegen an trockener Luft verliert sie übrigens leicht einen Theil ihres Krystallwassers. Die getrocknete Säure gab bei der Verbrennung :

	gefunden			$C_7H_6O_4$
C	54,7	54,6	54,6	54,5
H	4,1	3,9	4,1	3,9.

Zur Controle der obigen Formel wurden folgende Salze dargestellt und analysirt.

Silbersalz. — Man sättigt die freie Säure mit Ammoniak, verdunstet den etwaigen Ueberschufs des Ammoniaks und fällt mit Silbernitrat. Es fällt ein weifser krystallinischer Niederschlag heraus, der am Lichte dunkel wird und unter dem Mikroscope kleine Täfelchen zeigt. In Wasser ist er nicht unlöslich; das lufttrockene Salz entspricht der Formel $C_7H_5AgO_4 + H_2O$. Es verliert bei 105° getrocknet sein Krystallwasser.

	gefunden		berechnet
H_2O	6,6	6,8	6,5.

Das trockene Salz gab analysirt folgende Zahlen :

	gefunden		$C_7H_5AgO_4$
C	32,2	—	32,2
H	1,9	—	1,9
Ag	41,4	41,4	41,4.

Kupfersalz. — Vermischt man die concentrirte wässerige Lösung des Ammoniaksalzes mit Kupfervitriollösung, so nimmt die Flüssigkeit eine grünliche Farbe an, und bald beginnt eine Ausscheidung von kleinen, unter sich verwachsenen blaugrünen Nädelchen, die in Wasser ziemlich löslich sind. Das lufttrockene Salz enthält $6^1/_2$ Molecule Krystallwasser, das bei 105° entweicht.

	gefunden	$(C_{14}H_{10}CuO_8 + 6^1/_2H_2O)$
H_2O	24,2	24,1.

Das wasserfreie Salz enthielt :

	gefunden	$C_{14}H_{10}CuO_8$
Cu	17,04	17,18.

Cadmiumsalz. — Die freie Säure, mit kohlensaurem Cadmium abgesättigt, läfst beim Concentriren farblose mikroscopische verfilzte Nadeln anschiefsen, die beim Umkrystallisiren deutlicher, etwa 1 bis 2‴ lang werden. Das lufttrockene Salz enthält $4^1/_2$ Molecule Krystallwasser, die bei 105° entweichen.

	gefunden	$C_{14}H_{10}CdO_8 + 4^1/_2H_2O$
H_2O	16,4	16,2.

Das getrocknete Salz zeigte einen Cadmiumgehalt :

	gefunden	$C_{14}H_{10}CdO_8$
Cd	26,1	26,8.

Barytsalz, durch Sättigen der freien Säure mit Baryumcarbonat erhalten; stellt warzige Aggregate dar, die unter dem Mikroscope die Formen von wahrscheinlich quadratischen Pyramiden zeigen. Es krystallisirt mit 4 Moleculen Krystallwasser, das bei 110° noch nicht vollständig entweicht.

	gefunden	$C_{14}H_{10}BaO_8 + 4H_2O$
$3H_2O$	11,1	10,5.

Eine Barytbestimmung des so getrockneten Salzes ergab :

	gefunden	$C_{14}H_{10}BaO_8 + H_2O$
Ba	29,4	29,7.

Das Salz war bei der angeführten Temperatur schon etwas bräunlich geworden, daher ein weiteres Trocknen nicht zulässig erschien.

Natronsalz. — Durch sorgfältiges Neutralisiren der freien Säure mit Soda erhält man dasselbe nach dem Concentriren der wässerigen Lösung in hübschen, büschelförmig vereinigten Nadeln. Lufttrocken entspricht es der Formel $C_7H_5NaO_4 + H_2O$. Das Krystallwasser entweicht bei 105°.

	gefunden	berechnet
H_2O	20,39	20,36.

Eine Natronbestimmung des getrockneten Salzes ergab :

	gefunden	$C_7H_5NaO_4$
Na	13,39	13,07.

Ammoniaksalz. — Durch Sättigen der freien Säure mit Ammoniak erhalten, krystallisirt in farblosen Nadeln. Es ist sehr löslich in Wasser.

Aethyläther. — Löst man die freie Säure in Alkohol, leitet dann Salzsäuregas ein bis zur Sättigung und verdampft den Alkohol, so erhält man einen Syrup, der in Wasser gelöst alsbald in schönen langen glasglänzenden verwachsenen Prismen krystallisirt. Er schmilzt schon unter 100° und bleibt nach dem Auskühlen noch lange amorph durchsichtig. Die Analyse ergab :

	gefunden	$C_7H_5(C_2H_5)O_4$
C	59,2	59,3
H	5,4	5,5.

Basische Salze auf dem früher von dem Einen von uns bei der Protocatechusäure mit Erfolg eingeschlagenen Wege zu erzeugen gelang nicht.

Bromdioxybenzoësäure. — Verreibt man die freie Säure mit überschüssigem Brom, so wird die Masse halbflüssig, es entweichen Ströme von Bromwasserstoff und nach dem Verjagen des Broms im Wasserbade hinterbleibt eine gelblich gefärbte feste krystallinische Masse, die sich in heifsem Wasser leicht löst und nach dem Umkrystallisiren in prachtvollen grofsen tafelförmigen Krystallen erscheint. Die Substanz krystallisirt ohne Krystallwasser, schmilzt bei 183° und ist im Wesentlichen ein dreifach-gebromtes Product. Eine Brombestimmung ergab :

	gefunden	$C_7H_3Br_3O_4$
Br	60,9	61,4.

Neben diesem Körper wird in geringerer Menge immer eine weniger gebromte Säure erzeugt, die mit der erst krystallisirenden vermischt in den Mutterlaugen bleibt und wohl nur beim Arbeiten mit grofsen Quantitäten rein erhalten werden kann. Der etwas zu niedrig gefundene Bromgehalt des analysirten Productes mag wohl auch von einer geringen Verunreinigung desselben mit dieser weniger gebromten Substanz herrühren.

Die Bildung einer neuen Säure aus Disulfobenzoësäure ist deshalb von besonderem Interesse, weil die Wahrscheinlichkeit dagegen zu sprechen schien.

Benzoësäure mit Vitriolöl oder wasserfreier Schwefelsäure allein behandelt, erzeugt vorzugsweise eine Monosulfosäure, in der die Stellung 1,3 angenommen werden mufs, daneben nach Remsen auch in geringer Menge eine Sulfosäure 1,4. Man sollte nun glauben, dafs wenn beide Schwefelsäurereste gleichzeitig eintreten, das Product 1,3,4 sein werde. Dem ist nicht so, da sonst aus Disulfobenzoësäure Protocatechusäure entstehen müfste. Zwei gleichzeitig eintretende Schwefelsäurereste lagern sich also anders, als die Bildung der Monosulfosäuren 1,3 und 1,4 es erwarten liefs, und anders, als wenn sie nacheinander eingeführt und der zuerst vorhandene früher durch Hydroxyl ersetzt war.

Um Aufschlufs über die Stellung der Hydroxyle in der neuen Säure und damit auch über die Stellung der zwei Schwefelsäurereste in der Disulfobenzoësäure zu erhalten, wurde Dioxybenzoësäure für sich destillirt. Zuerst ging etwas Wasser fort, dann folgte in geringen Mengen ein krystallinisches gelbgefärbtes Destillat, während sich ein scharf kratzender Geruch entwickelte. Die bei Weitem gröfste Menge der Substanz verkohlte in der Retorte. Das Destillat hält noch etwas unzersetzt sublimirte Dioxysäure zurück.

Man behandelt mehrmals mit siedendem Wasser, das die Beimengungen löst, während der gelbe Körper im Rückstande bleibt. Dieser wird in Alkohol aufgenommen und giebt nach dem Verjagen desselben eine gelbe Masse, die unter dem Mikroscope, hübsche gröfstentheils gekreuzte Prismen von gelber Farbe zeigt. Die Substanz krystallisirt ohne Krystallwasser, schmilzt noch nicht bei 320°, sondern wird dabei nur dunkler. Sie löst sich in Schwefelsäure und Alkalien mit rother Farbe und wird aus ersterer Lösung durch Wasser in grünlichgelben Flocken gefällt. Von Wasser wird sie nur spurenweise aufgenommen, auch von Alkohol nur sehr schwierig gelöst.

Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen erlauben uns noch nicht, die Formel dieses Körpers mit einiger Sicherheit zu geben. Jedenfalls scheint er ein complexeres Molecul als die Säure, woraus er entsteht, zu besitzen, und unter Wasseraustritt daraus sich zu bilden. Kohlensäure konnte als Spaltungsproduct bei der Destillation nicht nachgewiesen werden.

Die Ausbeute ist äufserst gering, und wir müssen, um uns nur einigermafsen Untersuchungsmaterial zu verschaffen, sehr grofse Quantitäten Dioxybenzoësäure in Arbeit nehmen.

Jedenfalls scheint es bemerkenswerth, dafs die Dioxybenzoësäure bei der Destillation sich nicht in der gewöhnlichen Weise unter Kohlensäureabspaltung und Bildung eines Bihydroxylbenzols zersetzt.

Destillirt man sie mit Kalk, so bildet sich der gelbe Körper oft nur spurenweise, der Retorteninhalt verkohlt gänzlich.

Endlich haben wir noch versucht, die Säure durch Einschliefsen mit concentrirter Salzsäure in Röhren und Erhitzen in der gewünschten Weise zu zerlegen. Unter 200° scheint gar keine Einwirkung stattzufinden. Zwischen 200 und 300°

färbt sich die Lösung bräunlich und es scheidet sich wenig einer kohligen Masse ab. Beim Oeffnen der Röhren ist kein Druck bemerkbar und die Flüssigkeit enthält neben unzersetzter Säure den gelben Körper, der auch durch Destillation derselben für sich gewonnen wurde.

Ueber 300° erhitzt explodirten auch die stärksten Röhren. Einen anderen Versuch, die Constitution unserer Säure aufzuklären, machten wir, indem wir das Kalisalz der Disulfobenzoësäure mit ameisensaurem Kali verschmolzen. Wir hofften dadurch zu einer der bekannten Tricarbonsäuren des Benzols zu gelangen. Der Verlauf des Processes war ganz ähnlich, wie ihn V. Meyer, der Entdecker dieser interessanten Reaction, bei der Monosulfobenzoësäure beschreibt. Aether nahm aus der angesäuerten Schmelze einen Körper auf, der nach dem Reinigen und Umkrystallisiren als Isophtalsäure mit allen den Eigenschaften erkannt wurde, die Meyer an seiner synthetisch dargestellten Isophtalsäure beschreibt. Der Schmelzpunkt der Verbindung lag über 300°. Bei der Analyse gab sie folgende Zahlen :

	gefunden	$C_8H_6O_4$
C	57,3	57,8
H	3,8	3,6.

Der Procefs verlief also so, dafs nur ein Ameisensäurerest statt SHO_3 eintrat, während die zweite SHO_3-Gruppe einfach durch Wasserstoff ersetzt wurde. Jedenfalls beweist der Versuch, dafs die Carboxylgruppe zu einem Schwefelsäurerest in der Disulfosäure resp. zu einem Hydroxyl in der Dioxysäure die Stellung 1,3 einnimmt. Wir werden den Versuch noch mit gröfseren Mengen Substanz und unter etwas abgeänderten Bedingungen wiederholen.

Wir haben früher einer charakteristischen Reaction der Dioxybenzoësäure Erwähnung gethan, die sie beim Erhitzen

mit Schwefelsäure und nachherigem Verdünnen der Lösung mit Wasser zeigt. Der grüne krystallinische Körper, der dabei erhalten wird, ist nach dem Auswaschen schwefelfrei, er löst sich in Schwefelsäure und Alkalien mit rother Farbe, Wasser fällt ihn aus der schwefelsauren Lösung in hellgrünen Flocken. In Wasser löst er sich fast gar nicht, in Alkohol sehr schwierig auf. Die alkoholische Lösung, eingeengt und mit Wasser versetzt, scheidet ihn auch in hellgrünen Flocken ab, die nach dem Trocknen im Wasserbade fast gelb erscheinen. Er schmilzt noch nicht bei 320°. Aus diesem ganzen Verhalten läfst sich schliefsen, dafs er mit dem gelben Körper, der durch trockene Destillation aus Dioxybenzoësäure entsteht, höchst wahrscheinlich identisch ist. Er zeigt auch unter dem Mikroscope ganz ähnliche Krystallform. Die Farbenverschiedenheit beider Körper, die Anfangs so deutlich hervortritt, verschwindet beim weiteren Reinigen immer mehr und scheint uns kein genügender Grund, die Identität derselben auszuschliefsen.

Auch für diese Verbindung können wir nach unseren bisherigen Analysen eine bestimmte Formel nicht aufstellen, und behalten uns vor, in einer späteren Abhandlung darauf zurückzukommen.

Die Mutterlaugen, aus denen schon mehrere Partieen Dioxybenzoësäure auskrystallisirt waren, gaben, wenn ihre Quantität schon sehr gering geworden war, keine einheitliche Krystallisation mehr. Vorwiegend ist noch immer Dioxybenzoësäure, doch sind auch sehr geringe Mengen eines durch Bleizucker fällbaren Körpers mit rother Eisenreaction (siehe folgende Abhandlung) darin enthalten, aufserdem ein in concentrisch vereinigten Nädelchen krystallisirter Körper, der, wie es scheint, keine Färbung mit Eisenchlorid erzeugt.

Protocatechusäure konnte trotz ihrer empfindlichen Reactionen nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden, eben so wenig Paraoxybenzoësäure. Bei einer Verarbeitung fanden wir dagegen geringe Mengen von Oxybenzoësäure, offenbar aus einer Monosulfosäure entstanden. Bei den meisten Bereitungen fehlte sie. Wahrscheinlich war in dem einen Falle die Dauer der Einwirkung von Schwefelsäure und Phosphorsäure auf Benzoësäure etwas zu kurz gewesen.

Die Gesammtmenge dieser letzten Krystallisation betrug bei der Verarbeitung von 250 Grm. Benzoësäure, welche nahezu eben so viel rohe Dioxybenzoësäure lieferten, kaum 2 Grm. Davon war der bei Weitem gröfste Theil noch Dioxybenzoësäure. Die ganze Reaction mufs daher als eine ausnehmend glatt verlaufende bezeichnet werden. Wenn wir gröfsere Mengen der neuen Säure behufs Fortsetzung ihrer Untersuchung werden dargestellt haben, wird es vielleicht auch gelingen, über die Natur der beobachteten Nebenproducte Aufklärung zu erhalten.

Innsbruck, Ende Juni 1871.

---

12. Ueber die Umwandlung der Oxybenzoësäure in Protocatechusäure und die Constitution der letzteren;

von *L. Barth.*

Fittig hat vor Kurzem (Zeitschrift für Chemie 1871, 181) im Hinblicke darauf, dafs die Protocatechusäure bei der trockenen Destillation nur Brenzcatechin liefert, die von V. Meyer für dieselbe gebrauchte Formel 1,3,4 als unbe-

gründet zurückgewiesen, und dieſs auch dadurch noch mehr bekräftigt, daſs er bezweifelt, Oxybenzoësäure lasse sich in Protocatechusäure verwandeln, da Remsen (Zeitschrift für Chemie 1871, 81) gezeigt hat, daſs der nach meiner Methode dargestellten Oxybenzoësäure stets eine gewisse Menge Paraoxybenzoësäure beigemischt sei. Im Folgenden seien nun einige Versuche beschrieben, die ich angestellt habe, um die angeregten Fragen einer Entscheidung näher zu bringen.

Zunächst muſs ich constatiren, daſs die aus Sulfobenzoësäure erzeugte Oxybenzoësäure wirklich etwas Paraoxybenzoësäure enthält, zwar um so weniger, je genauer man nach der damals von mir gegebenen Vorschrift arbeitet, wie dieſs auch Remsen gefunden hatte, aber immerhin eine nachweisbare Quantität. Ich hatte, als ich meine damalige Arbeit über die Oxybenzoësäure ausführte, vornehmlich den Zweck, mir schnell eine gröſsere Quantität dieser Säure in reinem Zustande zu verschaffen, benutzte daher die ersten Krystallisationen der Säure, die mehrmals umkrystallisirt wurden, und in denen weder dem äuſseren Ansehen nach, noch durch Reactionen eine Verunreinigung nachgewiesen werden konnte.

Ich bin auch jetzt vollkommen überzeugt, meine Versuche mit reiner Säure angestellt zu haben. Es fand sich noch in meinem Laboratorium von dieser Untersuchung herrührend eine nicht unbeträchtliche Menge Substanz vor, die aus den sämmtlichen eingedampften Mutterlaugen erhalten worden war und die als „unreine Oxybenzoësäure“ bezeichnet war. Aus dieser erhielt ich dann allerdings beim neuerlichen Umkrystallisiren eine gewisse Menge Paraoxybenzoësäure.

Obwohl ich nun sicher war, zu meinen Versuchen reine Oxybenzoësäure angewendet zu haben, stellte ich dieselbe nochmals dar, und überzeugte mich durch sorgfältige Prüfung, daſs sie nach 12- bis 15maligem Umkrystallisiren vollkommen

rein war (schon nach der sechsten Umkrystallisirung liefs sich in der Mutterlauge so wenig, wie in den zuerst ausgeschiedenen Krystallen Paraoxybenzoësäure nachweisen).

Es ist daher, wenn man mit gröfseren Quantitäten arbeitet, wohl nicht nöthig, zur Reindarstellung der Säure zuerst dieselbe in das saure Barytsalz überzuführen.

Die Oxybenzoësäure, die zu dem folgenden Versuche diente, zeigte den Schmelzpunkt 200°, verlor im Wasserbade nichts an Gewicht, und weder mit freiem Auge, noch unter dem Mikroscop liefs sich die geringste Spur einer fremden Substanz darin entdecken.

Sie wurde nach der früher beschriebenen Methode in die Sulfosäure übergeführt und diese mit Kali verschmolzen. Die Erscheinungen waren dieselben, die schon früher beschrieben wurden. Aether nahm aus der angesäuerten Schmelze eine krystallinische Substanz auf, die unzweifelhaft Protocatechusäure war. Nach dem Reinigen und Umkrystallisiren zeigte sie alle für diese Säure charakteristischen Reactionen, einen Schmelzpunkt von 198° und bei 100° einen Krystallwasserverlust von 10,5 pC., also theoretisch genau denselben, den die Protocatechusäure, $C_7H_6O_4 + H_2O$, verlangt. Es kann somit kein Zweifel darüber bestehen, dafs auch ganz reine Oxybenzoësäure durch das Zwischenglied der Sulfosäure in Protocatechusäure übergeführt wird.

Um ganz sicher zu gehen, habe ich ferner aus reiner Paraoxybenzoësäure durch das Zwischenglied der Sulfosäure Protocatechusäure dargestellt. Letztere war schon früher von Malin und mir aus Jodparaoxybenzoësäure, Bromanissäure und Sulfanissäure erhalten worden.

Ich erhielt auch nach der üblichen Methode daraus Protocatechusäure mit allen charakteristischen Eigenschaften und Reactionen; ihr Schmelzpunkt war 197°. Das Krystallwasser der lufttrockenen Säure betrug ebenfalls 10,5 pC.

Daneben bildete sich aber eine gewisse Menge einer schwerlöslichen, durch Bleizucker, wie die vorige, fällbaren Säure, die eine roth violette Eisenreaction gab, ihrem Verhalten nach nicht Oxysalicylsäure war, und daher wahrscheinlich eine neue isomere Bihydroxylbenzoësäure ist *). Die Ausbeute an reiner Protocatechusäure sowohl, wie an der eben angeführten schwerlöslichen Säure ist gering, und dieſs ist auch der Grund, warum ich über die letztere noch keine genaueren Angaben machen kann.

Ich bin im Begriffe, eine gröſsere Menge Paraoxybenzoësäure in dieser Richtung zu verarbeiten. Die Bildung der neuen Säure scheint durch das Vorhandensein einer isomeren Sulfoparaoxybenzoësäure bedingt zu sein. Aus Sulfanissäure wurde sie von Malin nicht erhalten, wie denn überhaupt auch die Ausbeute an Protocatechusäure aus reiner Paraoxybenzoësäure bedeutend geringer ist, als aus reiner Anissäure. Da nun die Bildung der Protocatechusäure aus Paraoxybenzoësäure sowohl wie auch aus reiner Oxybenzoësäure bewiesen ist, so wird man nicht anstehen dürfen, der erstgenannten Säure die Formel 1,3,4 zu geben, wenn man die Paraoxybenzoësäure als 1,4, die Oxybenzoësäure als 1,3 gelten läſst, da eine Umlagerung der schon früher vorhandenen Hydroxyle während des Schmelzens nicht wohl angenommen werden kann, wie es in diesem Falle geschehen müſste. — Es ist schon mehrfach Zweifel geäufsert worden, ob Reactionen,

---

*) Ich vermuthe, daſs sie identisch ist mit der Säure aus Sulfosalicylsäure, die eine ganz gleiche Eisenreaction giebt, durch Bleizucker fällbar und in Wasser schwer löslich ist. Ich hatte schon vor längerer Zeit die Absicht, diese Säure näher zu untersuchen, erhielt aber aus 200 Grm. Salicylsäure so wenig Substanz, daſs ich aus ökonomischen Gründen auf die Weiterführung der dieſsbezüglichen Versuche verzichten muſste. Vielleicht gelingt die Darstellung des Körpers aus Paraoxybenzoësäure leichter.

bei denen schmelzendes Kali in Anwendung kommt, es gestatten, Schlüsse zu ziehen auf die Lagerung substituirender Elemente oder Reste im Benzolkerne, ja es ist geradezu das Gegentheil behauptet worden. Es wird gesagt, die Temperatur sei bei diesem Processe zu hoch, als dafs man erwarten könne, glatte Reactionen zu erhalten, und es wird darauf hingewiesen, dafs solche moleculare Umlagerungen häufig schon bei verhältnifsmäfsig niedriger Temperatur, bei der Einwirkung von durchaus nicht energischen Reagentien stattfinden.

Als Beispiel wird namentlich die von Kekulé beobachtete Umwandlung der Phenolmetasulfosäure in Parasäure beim gelinden Erwärmen hingestellt. Mir scheint gerade dieses Beispiel für den vorliegenden Fall nicht zu passen, es scheint mir nur zu beweisen, dafs die Metaverbindung mit überschüssiger Schwefelsäure, oder auch nur mit Wasser erwärmt in die Paraverbindung übergeht, aber nicht, dafs deshalb andere Verbindungen beim Schmelzen mit Kali leicht moleculare Umsetzungen erfahren müssen.

Im Gegentheile gerade die Phenolmetasulfosäure ist ein Beispiel, dafs selbst leicht zu solchen Vertauschungen der substituirenden Reste geneigte Körper beim Schmelzen mit Kali diefs nicht thun. Phenolmetasulfosäure, wenn sie rein ist, erzeugt bei dieser Reaction nur Brenzcatechin und niemals Resorcin, wie schon Kekulé gefunden hat und wie ich mich selbst mehrfach überzeugte. Nimmt man dazu die Beständigkeit, welche im Uebrigen leicht veränderliche und zersetzliche Körper, wie Salicylsäure, Protocatechusäure, Brenzcatechin und andere mehr gegen schmelzendes Kali zeigen, und erinnert man sich, dafs kein Beispiel mit Sicherheit bekannt ist, an welchem eine Umlagerung, wie sie oben angedeutet wurde, beim Schmelzen mit Kali beobachtet worden ist, dafs reine Brom-Jod-Sulfoverbindungen bei dieser

Reaction stets die *entsprechenden* Hydroxylderivate geben, wenn die Reaction überhaupt in dem Sinne verläuft; so kann man wohl die Behauptung gerechtfertigt finden, dafs das Schmelzen mit Kali eine Reaction sei, welche erlaubt, Schlüsse zu ziehen auf die Constitution der so behandelten Körper vor und nach derselben, welche also auch zur Bestimmung des chemischen Orts brauchbar erscheint.

Neuerlich wieder hat Friedburg *), indem er zum Theil schon früher von Hübner gemachte Mittheilungen wiederholt, reine, nach dem Verfahren von Reinecke dargestellte Brombenzoësäure mit Kali geschmolzen und daraus Salicylsäure und eine bei „circa 250° schmelzende Säure, die Paraoxybenzoësäure sein konnte“ erhalten, also gerade die zwei Säuren, die nach der Constitution der verwendeten Brombenzoësäure *nicht* hätten gebildet werden sollen.

Daran knüpft er einige Bemerkungen über die Unbrauchbarkeit der Reaction mit schmelzendem Kali, wenn man sie zur Aufklärung von Isomerieverhältnissen benutzen will, wie solche Bemerkungen früher schon Hübner gemacht hat. Es wäre allerdings auffallend, wenn man beim Schmelzen von Orthobrombenzoësäure mit Kali, Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure in hinreichender Menge erhielte, und es würde diefs wirklich im Stande sein, die oben genannte Reaction zu discreditiren. Leider ist die Angabe von Friedburg nicht richtig. Man erhält zwar auch aus reiner, bei 153 bis 154° schmelzender Brombenzoësäure durch Behandeln mit Kali stets eine gewisse kleine Menge Salicylsäure, wie Kekulé und später ich selbst aus unreiner Peligot'scher Säure **), aber nach der Trennung der Salicylsäure

*) Diese Annalen CLVIII, 23.

**) Ich hatte damals, wie schon erwähnt, die Absicht, Oxybenzoësäure nach einem bequemeren und ausgiebigeren Verfahren darzustellen.

vom Hauptproduct der Reaction hinterbleibt dieses in zu Krusten vereinigten kugeligen Krystallaggregaten, die nach zweimaligem Umkrystallisiren und Behandeln mit Thierkohle farblos werden, genau die Formen der Oxybenzoësäure zeigen, süfs von Geschmack sind, ohne Krystallwasser krystallisiren und bei 199 bis 200° schmelzen.

Da mir nur Brombenzoësäure, nach Peligot's Vorschrift erzeugt, zu Gebote stand, zersetzte ich diese mit Kali und gewann geringe Mengen Salicylsäure und ziemlich viel Benzoësäure. Die jedenfalls mitgebildete Oxybenzoësäure war durch die Benzoësäure verdeckt, die wahrscheinlich selbst wieder schon in der ursprünglichen Bromsäure enthalten war, und die ich, da die ausführlichen Reinigungsmethoden der rohen Brombenzoësäure noch nicht bekannt waren, von der letzteren nicht trennen konnte. Jedenfalls war die so beschaffene unreine Peligot'sche Brombenzoësäure nicht zur Darstellung gröfserer Mengen Oxybenzoësäure geeignet, weshalb ich auch den Versuch nicht weiter verfolgte.

Angerstein (diese Annalen CLVIII, 3) hat nun auf eine kurz nach meiner früheren Arbeit veröffentlichte Untersuchung von Dembey hingewiesen, worin gezeigt wird, dafs die Orthochlorbenzoësäure beim Schmelzen mit Kali Oxybenzoësäure liefert und die violette Eisenreaction einem Gehalte an Phenol zugeschrieben wird, das durch einen secundären Proceſs aus Oxybenzoësäure entstanden war. Ich weifs natürlich nicht, ob bei dem Versuche von Dembey sich wirklich keine Salicylsäure gebildet hatte, glaube aber, dafs es keine schwierige Aufgabe ist, die Färbungen, welche Eisenchlorid mit Phenol und mit Salicylsäure zeigt, zu unterscheiden. Phenollösung wird dabei blauviolett, unter Umständen fast ganz blau, Salicylsäure prachtvoll rothviolett; letztere Reaction ist überdem viel empfindlicher. Angerstein sagt dann (a. a. O.) weiter: „Trotzdem es hiernach scheinen möchte, als entstände beim Schmelzen von Kali mit der nach Peligot dargestellten Brombenzoësäure keine Salicylsäure, so wird später nachgewiesen werden, dafs unter diesen Umständen allerdings Salicylsäure entsteht, diese Bildung aber keinen Rückschluſs auf die Natur der Brombenzoësäure zuläfst.“ Auf diese Bemerkung kann ich nur erwiedern, dafs ich damals die Anwesenheit von Salicylsäure in der Schmelze der rohen Brombenzoësäure nicht aus einer violetten Eisenreaction erschlossen, sondern die Salicylsäure daraus mit ihren charakteristischen Eigenschaften in Substanz dargestellt habe.

Ich erhielt aus 10 Grm. reiner Brombenzoësäure kaum mehr als einige Milligramme Salicylsäure und beinahe 5 Grm. Oxybenzoësäure, also über 70 pC. der theoretischen Ausbeute und bei einer Wiederholung des Versuches mit 5 Grm. Bromsäure ganz ähnliche Verhältnisse. Uebrigens hat schon v. Richter*) beim Schmelzen der Orthobrombenzoësäure mit Kali Oxybenzoësäure erhalten und auch Friedburg wird dasselbe finden, wenn er seinen Destillationsrückstand, der die sehr schwerlösliche, klein krystallisirende Säure enthält, weiter reinigt und untersucht.

Phenol hatte sich bei meinen Versuchen nicht gebildet. Wenn Friedburg dann weiter bemerkt, dann die Anwesenheit von Salicylsäure in dem Falle nichts beweist, weil, wie ich selbst gefunden habe, Phenol beim Schmelzen mit Kali Salicylsäure und Oxybenzoësäure liefert, Phenol aber bei dieser Reaction leicht entstehen könne; so ist diefs nur eine Erklärung, warum Salicylsäure vorhanden sein kann, und der correcte Verlauf des Processes beim Schmelzen mit Kali wäre, bei dem Umstande, dafs sich als Hauptproduct Oxybenzoësäure bildet, auch für diesen Fall sicher gestellt. Ich kann aber diese Erklärung nicht als die richtige annehmen. Phenol zersetzt sich erst bei viel höheren Temperaturen, als sie im vorliegenden Falle gegeben wurden, in die beiden Oxybenzoësäuren und in Diphenol und die Hälfte des verwendeten Phenols wird dabei wieder zurückerhalten. Ich will nun durchaus nicht behaupten, dafs die so vielseitig geprüfte Monobrombenzoësäure vom Schmelzpunkt 153 bis 155° nicht rein gewesen sei, obwohl die Möglichkeit, dafs ihr eine geringe Menge einer isomeren Substanz beigemengt ist, selbst von Hübner nicht ganz ausgeschlossen wird; es ist im

*) Zeitschrift für Chemie 1869, 457.

Gegentheile wohl denkbar, dafs durch einen secundären Procefs sich eine kleine Menge Salicylsäure bildet; im Grofsen und Ganzen ist aber die Entstehung von Oxybenzoësäure in einer der Theorie sehr nahe kommenden Menge, wie mir scheint, ein neuer Beweis für die Brauchbarkeit der Reaction mit schmelzendem Kali, zur Erforschung der Isomerieverhältnisse aromatischer Substanzen. Um nun nochmals auf die Constitution der Protocatechusäure zurückzukommen, so kann man ihr, wie gesagt, nach ihrer Entstehung aus Oxybenzoësäure und Paraoxybenzoësäure, wenn für erstere Substanz die Stellung 1,3 angenommen wird, nur die Lagerung 1,3,4 zuschreiben. Trotzdem entsteht bei der trockenen Destillation für sich, oder mit Kalk oder mit Bimsstein, auch bei längerem Erhitzen auf 240°, aus derselben nur Brenzcatechin *), in dem man die Stellung der Hydroxyle 1,3 angenommen hat. Diefs scheint offenbar ein Widerspruch zu sein, da ja nach den gewöhnlichen Schlufsfolgerungen Hydrochinon entstehen sollte. Ich habe nun Versuche angestellt, um zu erfahren, ob Hydrochinon beim Destilliren für sich oder mit Bimsstein bei verschieden hoher Temperatur zum Theil vielleicht in Brenzcatechin übergeht, niemals konnte

*) Zu diesen Versuchen diente Protocatechusäure verschiedener Bereitung, aus Anissäure, aus Nelkenöl, endlich aus Chinasäure mit Brom (Carbohydrochinonsäure) dargestellte. Alle zeigten dasselbe Verhalten, und es ist mir namentlich unverständlich, wie Hesse aus seiner Carbohydrochinonsäure beim längeren Erhitzen auf 240° einen Rückstand erhalten konnte, der nur aus Hydrochinon bestand. Dieser Rückstand, sowie überhaupt alle Producte der trockenen Destillation u. s. w. aus einer der genannten Säuren, zeigten die grüne Färbung mit Eisenchlorid, gaben damit bei gröfserer Concentration den bekannten schwarzen Niederschlag, aber nie das so charakteristische grüne Hydrochinon, alle waren endlich durch Bleizucker fällbar. Uebrigens kann ich aus diesen negativen Resultaten nicht den vollkommenen Beweis herleiten, dafs nicht vielleicht unter Umständen doch etwas Hydrochinon bei den angedeuteten Reactionen entsteht.

ich jedoch auch nur geringe Mengen von letzterem Körper daraus erhalten. Die leichte Umsetzbarkeit dieser beiden isomeren Substanzen in einander ist also wenigstens, wenn sie bereits fertig gebildet sind, nicht erwiesen. Ob diefs im Entstehungszustande leichter geschehen kann, darüber können wir allerdings kein Urtheil abgeben. Jedenfalls ist eine genügende Erklärung, warum Protocatechusäure, welche die beiden Hydroxyle benachbart enthält, unter Kohlensäureaustritt Brenzcatechin liefert, damit nicht zu erzielen. Dafs aus derselben Chinasäure beim Behandeln mit Bleisuperoxyd Hydrochinon, beim Behandeln mit Brom aber und nachherigem Erhitzen der zuerst gebildeten Protocatechusäure Brenzcatechin entsteht, mufs nicht in einer Umlagerung der Hydroxyle zu suchen sein.

Wenn man Graebe's Ansichten über die Chinasäure zu Hülfe nimmt, so können in jedem Falle verschiedene Hydroxyle unter Wasserbildung austreten.

Man hat nun zur Erklärung des angedeuteten scheinbaren Widerspruchs, abgesehen von der nicht ganz ausgeschlossenen Möglichkeit einer Umsetzung von Hydrochinon in Brenzcatechin im Entstehungsmomente, nur noch zwei Möglichkeiten : die Oxybenzoësäure hat nicht die Stellung 1,3, dann ist entweder Isophtalsäure auch nicht 1,3, oder und zwar wahrscheinlicher, Sulfobenzoësäure geht beim Erhitzen mit ameisensaurem Kali zunächst in eine Isomere 1,3 über, die dann Isophtalsäure liefert. Die Reaction beim Schmelzen mit ameisensaurem Salz geht jedenfalls nicht so glatt vor sich, als die beim Schmelzen mit Kali.

Nimmt man aber Isophtalsäure und Oxybenzoësäure als einander correspondirend 1,3 an, und dafür sprechen viele Gründe, so bleibt nur noch die Möglichkeit, das Brenzcatechin sei 1,2, das Hydrochinon 1,3. Es ist bis jetzt nicht gelungen, einen directen Beweis für die benachbarte Stellung

der Hydroxyle im Hydrochinon herzustellen. Die leichte Chinonbildung nur machte diefs wahrscheinlich. Eben so hat man keinen directen Beweis für die Stellung 1,3 im Brenzcatechin. Man nahm nur Resorcin der Terephtalsäure entsprechend als 1,4, Hydrochinon wahrscheinlich als 1,2, daher Brenzcatechin 1,3.

Es scheint nun wohl möglich, dafs eine solche Bildung von Chinon aus Hydrochinon nicht unumgänglich zu ihrer Erklärung eine benachbarte Stellung der Hydroxyle verlangt, und wenn man will, ist gerade die Bildung von Brenzcatechin aus Protocatechusäure ein mittelbarer Beweis dafür; vielleicht gelingt es bald, auf anderem Wege einen directen Beweis für diese Ansicht herzustellen.

Einen Versuch, den ich übrigens zu wiederholen beabsichtige, phenolmetasulfosaures Kali mit ameisensaurem Kali zusammen zu schmelzen, um daraus Oxybenzoësäure oder Salicylsäure zu gewinnen, und so zu erfahren, welcher dieser beiden Säuren das Brenzcatechin entspricht, ergab vorläufig ein negatives Resultat.

---

13. Ueber Bimethyl- und Biäthylprotocatechusäure;

von *Rudolf Koelle.*

In einer früheren Notiz berichtete Dr. Malin, dafs er sich mit der Darstellung der genannten Säuren beschäftige. Er wurde jedoch kurze Zeit darauf seinen Arbeiten durch den Tod entrissen. An seine Versuche anknüpfend habe ich die Untersuchung fortgesetzt und zu diesem Zwecke die freien Säuren, einige Salze derselben, sowie ihre Destillationsproducte dargestellt und untersucht.

Bimethylprotocatechusäure.

Zu ihrer Darstellung wurde Protocatechusäure, die aus Nelkenöl durch Behandeln mit Kalihydrat erzeugt worden war, verwendet.

1 Grm. Protocatechusäure, 4 Grm. Jodmethyl, 1 Grm. Kalihydrat wurden mit Methylalkohol als Lösungsmittel in zugeschmolzenen Röhren auf 140° durch beiläufig drei Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten wurden dieselben geöffnet, der Inhalt in ein Becherglas geschüttet und durch Filtration von dem sich dabei ausscheidenden Jodkalium getrennt. Das Filtrat zeigte eine braune Färbung. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde der Alkohol auf dem Wasserbade abgedampft. Man erhält dabei eine klare Flüssigkeit, die auf der Oberfläche und am Boden des Gefäfses eine braune Masse ausscheidet. Das Ganze wurde mit verdünnter Natronlauge gekocht und nach dem Erkalten mit Schwefelsäure angesäuert, wobei die freie Säure sich sogleich in grofsen Flocken ausscheidet und zu Boden sinkt. Sie wurde in Aether gelöst und blieb nach dem Verdunsten desselben in schwach gefärbten krystallinischen Krusten zurück. Durch wiederholtes Umkrystallisiren und Behandeln mit Thierkohle wurde sie gereinigt.

Sie stellt feine glänzende Nadeln dar, die mit Eisenchlorid nicht mehr die characteristische Farbenreaction der Protocatechusäure zeigen und auch kein Krystallwasser enthalten. Sie ist eine einbasische Säure und treibt Kohlensäure aus ihren Verbindungen aus.

Die Ausbeute bei der Gewinnung ist gering. Ich erhielt im günstigsten Falle ungefähr 3 Grm. reiner Bimethylprotocatechusäure aus 10 Grm. Protocatechusäure.

Die Analyse entspricht der Formel :

$$C_9H_{10}O_4 = C_6H_3\begin{cases}COOH\\OCH_3\\OCH_3\end{cases}.$$

0,383 Grm. trockene Substanz gaben beim Verbrennen 0,8359 Kohlensäure und 0,2005 Wasser.

	$C_9H_{10}O_4$	Gefunden
C	59,34	59,50
H	5,49	5,82.

Ihr Schmelzpunkt liegt bei 170 bis 171°.

Von den Salzen wurde das Baryt-, Silber- und Natronsalz dargestellt und untersucht.

Das *Barytsalz* erhält man leicht durch Sättigen der heifsen Säurelösung mit kohlensaurem Baryt. Vom Ueberschufs an kohlensaurem Baryt wird filtrirt und die klare Lösung der Krystallisation überlassen.

Man erhält so feine weifse Nadeln, die mitunter eine Länge von $^1/_2$ Zoll erreichen und an der Basis büschelförmig vereinigt sind. Sie sind in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, nicht in Alkohol und Aether.

Lufttrocken enthält das Salz 6 Molecule Krystallwasser, das bei 150° entweicht. Es entspricht der Formel:

$$2(C_9H_9O_4)Ba + 6H_2O.$$

0,621 Grm. Substanz verloren bei 150° getrocknet 0,1102 Wasser und hinterliefsen beim Glühen mit Schwefelsäure 0,2409 schwefelsauren Baryt.

	$2(C_9H_9O_4)Ba + 6H_2O$	Gefunden
H_2O	17,78	17,72.

	$2(C_9H_9O_4)Ba$	Gefunden
Ba	27,46	27,74.

Das Silbersalz wurde erhalten durch Wechselzersetzung des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silber. Es bildet sich dabei rasch eine gelatinöse Masse, die bald in weifsen Flocken sich zu Boden senkt, welche in kurzer Zeit erst eine rothbraune, dann aber schwarze Färbung annehmen, selbst dann, wenn man die ganze Operation im Dunkeln vornimmt. Das Salz ist wasserfrei.

Nach der Analyse kommt ihm die Formel zu :

$$C_6H_2\begin{cases}OCH_3\\OCH_3\\COOAg\end{cases}.$$

0,31 Grm. lufttrockenen Salzes gaben 0,1164 metallisches Silber.

	$C_9H_9O_4Ag$	Gefunden
Ag	37,37	37,56.

Das Natronsalz, erhalten durch Behandeln der freien Säure mit Natriumhydroxyd, stellt warzenförmig vereinigte weifse Aggregate dar, die unter dem Mikroscop deutliche Krystallisation zeigen. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol. Bei 110° getrocknet verliert es sein Krystallwasser. Es entspricht lufttrocken der Formel :

$$C_6H_2\begin{cases}OCH_3\\OCH_3\\COONa\end{cases} + 2H_2O.$$

0,333 Grm. lufttrockener Substanz ergaben einen Wassergehalt von 0,0493 Grm. und hinterliefsen nach dem Glühen mit Schwefelsäure 0,1003 schwefelsaures Natron.

	$C_9H_9O_4Na + 2H_2O$	Gefunden
H_2O	15,00	14,80

	$C_9H_9O_4Na$	Gefunden
Na	11,27	11,45.

Das Cadmiumsalz rein und krystallisirt darzustellen gelang nicht. Ich erhielt stets eine syrupartige Masse, die dann später gummiartig eintrocknete und unter dem Mikroscop betrachtet auch nicht die geringste Spur von Krystallisation zeigte.

Destillationsproduct. — Der Theorie nach sollte man bei der Destillation der freien Säure mit Kalk unter Austritt von Kohlensäure einen mit dem Kreosol oder Veratrol isomeren oder identischen Körper erhalten.

Beim genannten Vorgehen erhielt ich eine bräunliche ölige Flüssigkeit, die in Wasser zu Boden sank. Nach wiederholtem Reinigen und Destilliren erschien sie als sehr hellgelb gefärbtes Oel von angenehm vanilleartigem Geruch,

dessen Siedepunkt zwischen 210 und 215° lag. Die alkoholische Lösung gab mit Eisenchlorid eine intensiv grüne Farbenreaction.

Der Analyse nach kommt ihm die Formel zu : $C_8H_{10}O_2$.

0,3574 Grm. Substanz gaben 0,9074 Kohlensäure und 0,2323 Wasser.

	$C_6H_4\{^{OCH_3}_{OCH_3}$	Gefunden
C	69,57	69,25
H	7,25	7,22.

Der Körper reducirt Silberlösung, giebt aber mit Ammoniak keine krystallinische Verbindung, ist daher mit dem Kreosol und Veratrol nicht identisch, sondern nur isomer. Die Ausbeute an diesem Bimethylbrenzcatechin ist sehr gering; ich erhielt ungefähr 5 pC. der angewandten Menge Bimethylprotocatechusäure.

Verreibt man die freie Säure mit überschüssigem Brom, erwärmt darauf im Wasserbade und nimmt dann in heifsem Wasser auf, so löst sich ein Theil des gebildeten Bromproductes, ein anderer Theil bleibt als zähe Masse im Wasser zurück. Letzterer löst sich zwar in Alkohol, kann aber daraus nicht krystallinisch erhalten werden. Das aus Wasser erhaltene Product zeigt unter dem Mikroscop die Form von feinen Nadeln. Eine Brombestimmung gab Zahlen, die annähernd einer einfach gebromten Säure entsprechen, nach der Formel :

	$C_6H_2\{^{Br}_{OCH_3}_{OCH_3}_{COOH}$	Gefunden
Br	30,8	31,9.

Der Körper enthält also noch etwas zweifach-gebromte Substanz. Eine Trennung konnte der geringen verfügbaren Menge wegen nicht vorgenommen werden.

Biäthylprotocatechusäure.

Die Darstellung dieser Säure geschieht ganz analog der vorigen durch Erhitzen von 1 Grm. Protocatechusäure, 4 Grm. Jodäthyl, 1 Grm. Kalihydrat mit Aethylalkohol in zugeschmolzenen Röhren, Trennen durch Filtration vom ausgeschiedenen Jodkalium, Abdampfen des Alkohols, Kochen mit verdünnter Natronlauge, Fällen mit Schwefelsäure, Ausschütteln mit Aether und Abdestilliren desselben. Durch Kochen mit Thierkohle und wiederholtes Umkrystallisiren aus heifsem Wasser wurde sie gereinigt. Sie bildet gleichfalls glänzende weifse Krystallnadeln, deren Schmelzpunkt bei 149° liegt. Auch sie enthält kein Krystallwasser und giebt mit Eisenchlorid keine Farbenreaction. Sie entspricht der Formel :

$$C_6H_3\begin{cases}OC_2H_5\\OC_2H_5\\COOH\end{cases}.$$

0,3401 Grm. luftrockener Säure gaben 0,7821 Kohlensäure und 0,2089 Wasser.

	$C_{11}H_{14}O_4$	Gefunden
C	62,86	62,42
H	6,66	6,82.

Von den Salzen wurde das Baryt-, Silber- und Kalisalz untersucht.

Das Barytsalz erhielt ich durch Kochen der freien Säure mit kohlensaurem Baryt. Es stellt büschelförmig vereinigte Nadeln dar, die eine sehr schwach gelbe Färbung zeigten. Es krystallisirt mit drei Moleculen Krystallwasser nach der Formel :

$$2(C_{11}H_{13}O_4)Ba + 3H_2O.$$

Die Analyse ergab :

	$2(C_{11}H_{13}O_4)Ba + 3H_2O$	Gefunden
H_2O	16,28	16,08

	$2(C_{11}H_{13}O_4)Ba$	Gefunden
Ba	24,68	24,80.

Das Silbersalz bietet bei seiner Darstellung eine ähnliche Erscheinung wie das der Bimethylprotocatechusäure. Ich erhielt es durch Wechselzersetzung des Kalisalzes mit salpetersaurem Silber. Die Anfangs gelatinöse Masse scheidet bald weifse, sich rasch dunkel färbende Flocken aus, die gut ausgewaschen und lufttrocken kein Krystallwasser enthalten. Es hat die Formel :

$$C_6H_3\begin{cases}OC_2H_5\\OC_2H_5\\COOAg\end{cases}.$$

0,2009 Grm. trockene Substanz hinterliefsen nach dem Glühen 0,0692 metallisches Silber.

	$C_{11}H_{13}O_4Ag$	Gefunden
Ag	34,07	34,41.

Das Kalisalz, auf analoge Weise wie das Natronsalz der vorigen Säure erhalten, bildet weifse, unter dem Mikroscop betrachtet Eisblumen ähnliche Krystalle, die in Wasser und Alkohol sich leicht lösen. Die Krystallwasserbestimmung entspricht nur annähernd, da die Substanz an der Luft nicht vollkommen trocken zu erhalten ist. Sie kommt am Nächsten der Formel

$$2(C_{11}H_{13}O_4K) + H_2O.$$

0,7412 Grm. bei 120° getrockneter Substanz hinterliefsen nach dem Glühen und Behandeln mit Schwefelsäure 0,2529 schwefelsaures Kali.

	$C_{11}H_{13}O_4K$	Gefunden
K	15,72	15,77.

Das *Destillationsproduct* der freien Säure mit Kalk ist ein in Wasser zu Boden sinkendes Oel, das nach öfterem Ueberdestilliren eine hellgelbe Farbe annahm. Es besitzt einen angenehm vanilleartigen Geruch und giebt mit Eisenchlorid eine schön grüne Färbung. Sein Siedepunkt konnte der geringen Menge wegen nicht genau bestimmt werden, denn die Ausbeute ist noch schlechter, als die der entsprechenden Methylverbindung. Seiner Entstehung nach

mufs es wohl *Biäthylbrenzcatechin* sein. Die Zahlen, welche die Analyse desselben gab, stimmen jedoch nicht genau mit den für diese Formel berechneten zusammen. Das Oel selbst wird nach einiger Zeit beim Stehen an der Luft fest und zeigt dann eine mit freiem Auge leicht sichtbare, deutlich krystallinische Structur.

Wird die freie Säure mit Brom behandelt, so verläuft die Reaction wie bei der vorigen. Auch hier bleibt eine gewisse Menge einer schmierigen Substanz von Wasser ungelöst, die auch aus Alkohol nur als brauner Syrup erhalten werden kann. Der aus Wasser umkrystallisirte Theil zeigt unter dem Mikroscop verwachsene Nadeln.

Er besteht seiner Analyse nach aus einem Gemenge von Mono- und Dibromdiäthylprotocatechusäure.

Umwandlung des Acetons in Milchsäure;

von *Ed. Linnemann* und *V. v. Zotta.*

Das Dichloraceton setzt sich unter den geeigneten Umständen mit Wasser in Salzsäure und Milchsäure um.

Das Dichloraceton war aus reinem Aceton nach der Angabe von Borsche und Fittig *) dargestellt worden. Es wurde als die Hauptmenge des Reactionsproductes, als zwischen 115 und 117° C. siedend erhalten, und erwies sich bei zwei Chlorbestimmungen als nicht vollkommen rein, was indessen für die Verwendung zu vorliegenden Versuchen nicht von Belang war.

*) Diese Annalen CXXXIII, 111.

1) 0,621 Grm. gaben 1,227 AgCl.
2) 0,507 Grm. gaben 0,998 AgCl.

Gefunden		
1)	2)	Berechnet
48,87	48,67	55,9 pC. Chlor.

Bei sechsstündigem Erhitzen mit 20 Vol. Wasser auf 200° C. ist die Zersetzung des Dichloracetons vollständig. Bei verschiedenen Vorversuchen zur Ermittelung dieser Verhältnisse diente als Anhaltspunkt die jedesmal freigewordene Menge Salzsäure.

Als beispielsweise 1,0815 Grm. Dichloraceton mit 20 Vol. Wasser sechs Stunden auf 200° erhitzt worden, wurden 2,0695 Grm. AgCl erhalten, was 47,3 pC. Chlor entspricht, und welches Ergebnifs mit Rücksicht auf den oben ermittelten Chlorgehalt des verwendeten Dichloracetons einen vollständigen Austritt des Chlors als Salzsäure andeutet. Der nach vollendeter Zersetzung in den Röhren vorhandene wässerige Inhalt hinterliefs beim Verdunsten im Wasserbade, wobei die Salzsäure leicht wegging, einen braunen, sauer reagirenden Syrup, dessen Hauptbestandtheil eine in Wasser lösliche Säure war, von der sowohl Kalk-, als auch Zinksalz leicht krystallisirt erhalten werden konnte. Da man sich jedoch überzeugt hatte, dafs das Kalksalz schwieriger als das Zinksalz von dem gleichzeitig vorhandenen braunen Gummi getrennt werden konnte und dafs das Eindampfen der freien Säure eine um etwa $^3/_4$ verringerte Ausbeute an Salz bedingt, so wurde das Zinksalz wie folgt dargestellt. Der wässerige Röhreninhalt wird in der Kälte mit einem Ueberschufs an gut gewaschenem Silberoxyd versetzt, aus dem Filtrat das Silber mit Schwefelwasserstoff entfernt, die saure Lösung mit Zinkweifs kochend neutralisirt, zur Krystallisation eingedampft und das erhaltene Zinksalz durch wiederholtes Umkrystallisiren und Abpressen von der braunen gummiartigen Verunreinigung der Mutterlaugen getrennt. Das erhaltene

Zinksalz hatte ganz die Beschaffenheit des gewöhnlichen milchsauren Zinks. Es war wie dieses selbst in kochendem Weingeist unlöslich, und wir haben uns überzeugt, dafs aufser diesem Zinksalze, auch selbst in den letzten Mutterlaugen, kein anderes etwa in Weingeist lösliches Zinksalz vorhanden war. Aus 24 Grm. Dichloraceton waren so 5 Grm. vollkommen weifses, in kleinen glänzenden, zu Krusten vereinigten Nadeln krystallisirtes Zinksalz erhalten worden.

Zusammensetzung, Löslichkeit und Wassergehalt stimmen mit dem Zinksalze der Gährungsmilchsäure überein.

0,2830 Grm. gaben 0,0775 ZnO (durch Verkohlen, Verpuffen mit Salpetersäure und Glühen).

0,5500 Grm. gaben 0,4840 CO_2 und 0,2770 HO.

	berechnet für $2(C_3H_5ZnO_3) + 3H_2O$	gefunden
C	24,24	24,00
H	5,38	5,59
Zn	27,27	27,38.

1 Theil lufttrockenes Salz löste sich in circa 7 Theilen kochendem Wasser. Die Löslichkeit in kaltem Wasser ergiebt sich aus folgenden Bestimmungen :

1) 7,177 Grm. einer bei + 20° C. gesättigten Lösung hinterliefsen im Wasserbad 0,138 Rückstand.

2) 1,645 Grm. einer bei + 18° C. gesättigten Lösung hinterliefsen 0,031 Wasserbadrückstand.

1 Theil lufttrockenes Salz erfordert somit zur Auflösung nach 1) bei + 20° C. 41,4 Theile Wasser, nach 2) bei + 18° C. 42 Theile Wasser.

Eine ganz in derselben Weise ausgeführte Gegenbestimmung mit reinem, durch Gährung erhaltenem milchsaurem Zink ergab, dafs 1 Theil dieses Salzes bei + 18° C. 51,9 Theile Wasser zur Lösung erfordern.

3,069 Grm. Lösung liefsen 0,048 Rückstand.

Wir halten diesen Unterschied für keinen wesentlichen, und nehmen an, dafs unser milchsaures Zink vielleicht den-

noch eine kleine Menge Fleischmilchsäure enthielt. Bei 100° C. getrocknet verloren 1,0095 Grm. lufttrockenes Zinksalz 0,1845 Wasser, was 18,27 pC. Wasser entspricht, während das Zinksalz der Gährungsmilchsäure bei 100° C. 18,18 pC. Wasser verliert. Das bei 100° C. getrocknete Zinksalz war wasserfrei, indem 0,3190 Grm. Salz 0,1055 ZnO hinterliefsen, entsprechend 33,07 pC. Zinkoxyd, während das wasserfreie Salz 33,33 pC. Zinkoxyd enthält.

Wir glauben demnach den Beweis geliefert zu haben, dafs Dichloraceton mit Wasser zersetzt neben Salzsäure Gährungsmilchsäure liefert. Diese Reaction an und für sich besteht in dem Austausch von zwei Atomen Chlor gegen zweimal die Hydroxylgruppe, und wird in passender Weise durch folgende Formeln ausgedrückt :

$$C_3H_4Cl_2O + 2H_2O = 2HCl + C_3H_4(HO)_2O.$$

Für das Dichloraceton sind nur zwei Lagerungsformeln möglich, wenn der Grundsatz, dasselbe gehöre als Substitutionsproduct des Acetons noch dem „Acetonschema" an, festgehalten wird :

	Dichloraceton	
Aceton	a)	b)
CH_3	CH_2Cl	$CHCl_2$
CO	CO	CO
CH_3	CH_2Cl	CH_3

Welche der beiden Formeln dem Dichloraceton zukomme, lassen wir unentschieden. Gilt die Formel a), so sollte der daraus entstehenden Milchsäure die Lagerungsformel α); gilt die Formel b) aber die Lagerungsformel β) zukommen. Alle Versuche weisen aber der wirklich daraus sich bildenden Gährungsmilchsäure die Lagerungsformel γ) zu :

a)	*β)*	*γ)*
$CH_2(HO)$	CH_3	CH_3
CO	CO	$CH(HO)$.
$CH_2(HO)$	$CH(HO)_2$	$CO(HO)$

Wir ziehen daraus den Schlufs:

„Es findet bei chemischen Reactionen organischer Substanzen, aufser dem Austausche von Atome oder Atomgruppen, zwischen den in Reaction gesetzten Substanzen (typische Reaction, doppelter Austausch, Addition, Subtraction [Austritt]) gleichzeitig in vielen Fällen unabhängig davon eine Reaction im Inneren des Moleculs statt, welche in einer Verschiebung der Wasserstoffatome oder der diese vertretenden Atomgruppen am Kohlenstoffskelett der Verbindung besteht, derart, dafs am Leitfaden der typischen Reaction, aus der bekannten Lagerungsformel der Muttersubstanz, kein Schlufs gezogen werden kann auf die Lagerungsformel des Derivates.

„Auch Angesichts der Thatsache, dafs alle unsere Lagerungsformeln aus der wahrscheinlichsten Lagerungsformel der Muttersubstanz oder der Derivate abgeleitet worden, dafs man auf diesem Principe fufsend zur Zeit die Lagerungs- oder Structurformeln begründet und den „Ort" findet, und dafs durch eine solche Erkenntnifs auf alle diese Dinge ein sehr zweifelhaftes Licht fällt, schrecken wir nicht zurück, diese Erkenntnifs offen auszusprechen, und man wird Gelegenheit finden, binnen Kurzem zahlreiche andere Beweisfälle vorzubringen."

Lemberg, 7. Juli 1871.

Ueber das Zinntriäthylphenyl;

von *A. Ladenburg.*

Nachdem ich gefunden hatte, dafs das Jod dem Stanntriäthyljodür durch Natrium entzogen und auf diese Weise das

Radical Stanntriäthyl dargestellt werden kann *), lag es nahe, diese Reaction bei Gegenwart von Brombenzol vor sich gehen zu lassen, um das Phenyl in ein Zinnradical einzuführen. Zur Ausführung brachte ich in ein Gemenge aus gleichen Moleculen Brombenzol und Zinntriäthyljodür, das mit dem gleichen Volum trockenen Aethers vermischt war, eine dem vorhandenen Halogen äquivalente Menge Natrium in kleine Stückchen geschnitten, nachdem dieses so lange in trockenem Aether gelegen hatte, dafs es keinen Wasserstoff mehr entwickelte. Der benutzte Kolben stand mit einem aufsteigenden Kühler in Verbindung, was übrigens kaum nöthig, da die Einwirkung eine sehr ruhige ist und ohne bedeutende Wärmeentwickelung vor sich geht. Erst nach einigen Stunden bemerkt man Bildung von Brom- und Jodnatrium, das bereits angegriffene Metall sinkt in der Flüssigkeit unter und nach einigen Tagen ist dasselbe vollständig zu Pulver zerfallen. Man filtrirt dann von diesem ab, wascht mit trockenem Aether nach und destillirt aus der Lösung den Aether im Wasserbad ab.

Der Rückstand wird in einer Wasserstoffatmosphäre rectificirt; schon bei der ersten Destillation geht weitaus der gröfste Theil zwischen 250 und 260° über und nach einer oder zwei weiteren Fractionirungen erhält man eine beträchtliche Ausbeute einer constant bei 254° siedenden Flüssigkeit.

Die Verbrennung derselben gab folgende Zahlen.

0,1723 Grm. Substanz lieferten 0,3235 CO_2 und 0,1156 H_2O.

In 100 Theilen :

	gefunden	berechnet für $Sn(C_2H_5)_3C_6H_5$
C	51,22	51,13
H	7,42	7,01.

*) Diese Annalen Suppl.-Bd. VIII, 65.

Das *Zinntriäthylphenyl* ist eine farblose Flüssigkeit von nicht unangenehmem Geruch, deren Dampf bei Gegenwart von Luft theilweise oxydirt wird. Der Siedepunkt desselben liegt bei 254°. Es ist in Aether und absolutem Alkohol leicht, in verdünntem Alkohol schwer, in Wasser nicht löslich. Es besitzt ein ziemlich starkes Lichtbrechungsvermögen, sein spec. Gewicht bei 0° ist 1,2639; es verbrennt mit leuchtender und rufsender Flamme unter Hinterlassung von metallischem Zinn. Rauchende Salpetersäure färbt dasselbe roth und beim Erwärmen findet lebhafte Einwirkung statt, doch war es mir nicht möglich, das entstehende Product zu isoliren.

Durch Zusatz einer Lösung von Silbernitrat in verdünntem Alkohol tritt sofort Reduction ein und man kann bei vorsichtigem Operiren auf diese Weise einen schönen Silberspiegel erhalten. Um die Reactionsproducte kennen zu lernen, habe ich gröfsere Mengen von Zinntriäthylphenyl in Alkohol gelöst und mit alkoholischen Lösungen von Silbernitrat auf dem Wasserbad erwärmt, so dafs die Dämpfe condensirt und zurückgeleitet wurden. Von Zeit zu Zeit wurde frisches Silbernitrat zugesetzt, bis dasselbe selbst beim Erwärmen nicht mehr reducirt wurde. Es wurde dann noch heifs von dem ausgeschiedenen Silber abfiltrirt, mit heifsem Alkohol ausgewaschen und erkalten lassen. Dabei schieden sich schöne Krystalle aus, die aus heifsem Alkohol umkrystallisirt in mehreren Zoll langen und breiten perlmutterglänzenden Blättern erhalten wurden. Die Mutterlauge schied bei Zusatz von Wasser oder Verdunsten des Alkohols noch einige Krystalle desselben Körpers ab. Dieser enthielt kein Zinn und gab bei der Verbrennung folgende Resultate:

0,0928 Grm. Substanz lieferten 0,3189 CO_2 und 0,0572 H_2O.

In 100 Theilen:

	gefunden	berechnet für $C_{12}H_{10}$
C	93,71	93,51
H	6,84	6,49.

Die Verbindung schmilzt bei 70° und ist also *Diphenyl*, dessen Schmelzpunkt nach Fittig bei 70°,5 liegt.

In der Mutterlauge des Diphenyls mufste demnach eine Zinnverbindung geblieben sein; zur Abscheidung derselben wurde mit verdünnter Salzsäure versetzt, wodurch sich etwas Chlorsilber abschied und der mir wohlbekannte furchtbare Geruch des Zinntriäthylchlorürs bemerkbar wurde. Die Flüssigkeit wurde dann mit Aether geschüttelt, die ätherische Schicht abgehoben, getrocknet und der Aether im Wasserbad abdestillirt. Der Rückstand ging fast vollständig zwischen 206 und 208° über, erstarrte bei 0° zu schönen Prismen und schmolz dann gegen 9°. Er wurde noch durch fractionirte Krystallisation gereinigt, zeigte dann einen Schmelzpunkt von 10° und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,3019 Grm. Substanz wurden in einem zugeschmolzenen Glaskügelchen in ein Stöpselglas gebracht, das eine alkoholische Lösung von Silbernitrat enthielt; dann wurde das Kügelchen zerschlagen, wobei sofort Chlorsilberabscheidung eintratt. Dieses wurde wie gewöhnlich gewogen und zwar wurden erhalten 0,1741 AgCl und 0,0015 Ag.

In 100 Theilen:	gefunden	berechnet für $Sn(C_2H_5)_3Cl$
Cl	14,43	14,79.

Diese Thatsachen beweisen, dafs die Reaction nach folgender Gleichung erfolgte:

$$2\,Sn(C_2H_5)_3C_6H_5 + 2\,AgNO_3 = 2\,Sn(C_2H_5)_3NO_3 + C_{12}H_{10} + Ag_2,$$

wobei das zunächst entstehende salpetersaure Zinntriäthyl durch den Zusatz von Salzsäure in das Chlorid übergeführt wurde.

Wird Zinntriäthylphenyl mit Jod behandelt, so verschwindet die Farbe des letzteren ziemlich rasch. Wendet man gleiche Molecule zur Reaction an, so mufs schliefslich erwärmt werden. Man destillirt nach Beendigung der Reaction, und erhält ein zwischen 180 und 240° siedendes Product. (Es ist also *kein* Jodäthyl entstanden.) Durch Fractioniren findet man Siedepunkte bei 185 und 230°, ohne dafs es ge-

lingt, die entstandenen Körper vollständig von einander zu trennen. Man erreicht diefs durch Behandlung mit Kali. Das gebildete Zinntriäthyljodür geht dabei in krystallisirendes und sehr hoch siedendes Oxydhydrat über, während das Jodbenzol unverändert bleibt. Die ganze Masse wurde dann mit Aether geschüttelt, wodurch beide Körper der wässerigen Flüssigkeit entzogen werden *). Die ätherische Lösung wurde getrocknet, der Aether abdestillirt, der Rückstand fractionirt und so in drei Theile geschieden: 180 bis 200°, 200 bis 270° und 270 bis 280°. Der niedrigst siedende Theil wurde einer neuen Rectification unterworfen, wobei er fast vollständig zwischen 185 und 190° überging. Diese Flüssigkeit hatte den charakteristischen Geruch der substituirten Benzole, lieferte durch rauchende Salpetersäure ein krystallinisches Nitroproduct, gab bei der Behandlung mit Natriumamalgam und Wasser Jodnatrium an die Lösung ab und hatte ein spec. Gewicht von 1,64 bei 15°, so dafs sie als identisch mit dem bekannten Jodbenzol betrachtet werden kann, dessen Siedepunkt bei 185° liegen und dessen spec. Gew. nach Schützenberger **) 1,69, nach Kekulé ***) 1,83 betragen soll.

Die hochsiedende Flüssigkeit wurde mit verdünnter Salzsäure behandelt, wobei der Geruch des leicht kenntlichen Zinntriäthylchlorids bemerklich wurde. Dieses wurde durch einen Scheidetrichter von der wässerigen Flüssigkeit getrennt, getrocknet und destillirt, wobei es zwischen 205 und 208° überging.

Danach ist die Einwirkung des Jods nach folgender Gleichung vor sich gegangen:

$$Sn(C_2H_5)_3C_6H_5 + J_2 = Sn(C_2H_5)_3J + C_6H_5J.$$

*) Das Zinntriäthyloxydhydrat ist in trockenem Aether nur wenig, in feuchtem ziemlich leicht löslich.

**) Jahresbericht für Chemie u. s. w. f. 1861, 349.

***) Ebendaselbst f. 1866, 554.

Setzt man rauchende Salzsäure zu Zinntriäthylphenyl, so bemerkt man sofort den Geruch des Zinntriäthylchlorids. Wird die Reaction durch sehr mäfsiges Erwärmen zu Ende geführt, so entweicht kein Gas, wonach also weder Aethylwasserstoff noch Aethylchlorür gebildet wird. Nach einiger Zeit wurde mit Wasser verdünnt, das Oel getrennt und getrocknet. Bei der Destillation fing die Flüssigkeit bei 80° zu sieden an und eine verhältnifsmäfsig ansehnliche Menge ging unter 100° über, dann steigt der Siedepunkt rasch auf 200° und zwischen dieser Temperatur und 210° erhält man den Rest der Flüssigkeit. In dem niedrig siedenden Theil war Benzol am Geruch kenntlich, doch war dieser theilweise durch den des penetrant riechenden Stanntriäthylchlorids verdeckt. Zur vollständigen Trennung wurde die Flüssigkeit mit verdünntem Silbernitrat geschüttelt, wodurch neben Chlorsilber in Wasser lösliches salpetersaures Zinntriäthyl entstand, von dem das unlösliche Benzol leicht zu trennen war. Nach dem Trocknen ging dasselbe zwischen 80 und 81° vollständig über, erstarrte bei 0°, schmolz bei 6° und hatte den Geruch des reinen Benzols. Um jeden Zweifel zu beseitigen, wurde es noch in das Nitroproduct und dieses in Anilin übergeführt, welches durch die Färbung mit Chlorkalklösung erkannt wurde.

Die über 200° siedende Flüssigkeit wurde von Neuem destillirt, wo sie gröfstentheils zwischen 205 und 207° überging. Diese erstarrte bei 0°, schmolz dann bei 13° und gab bei der Chlorbestimmung folgende Resultate :

0,3776 Grm. Substanz lieferten 0,2163 AgCl und 0,0028 Ag.

In 100 Theilen :

	gefunden	berechnet für $Sn(C_2H_5)_3Cl$
Cl	14,42	14,79.

Danach läfst sich die Einwirkung der Salzsäure auf das Zinntriäthylphenyl formuliren :

$$Sn(C_2H_5)_3C_6H_5 + HCl = Sn(C_2H_5)_3Cl + C_6H_6.$$

Gewifs ist es eine bemerkenswerthe Thatsache, dafs bei diesen verschiedenen Reactionen stets die Phenylgruppe aus dem Molecul der Zinnverbindung austritt. Dieselbe zeigt uns, dafs die Stabilität, welche sonst die Phenylderivate charakterisirt, bei der vorliegenden Verbindung nicht zu finden ist. Namentlich glaube ich darauf hinweisen zu müssen, dafs die Verbindung des Zinns mit dem Aethyl schwieriger zersetzt wird, als die mit dem Phenyl, wenigstens wurden stets Körper aus der Zinntriäthylreihe erhalten, so dafs es also scheint, als ob die Verwandtschaft des Zinns zu kohlenstoffhaltigen Gruppen in dem Mafse abnähme, als die Lagerung der Kohlenstoffatome dichter ist.

Diese Eigenthümlichkeit ist der Grund, weshalb es so schwierig ist, andere Zinnäthylphenylverbindungen darzustellen. Zwar ist es mir gelungen, eine solche, das Zinnäthylphenylbichlorid, zu erhalten, doch nur in so geringen Mengen, dafs dasselbe nicht als Ausgangspunkt für andere derselben Reihe angehörige Verbindungen benutzt werden konnte.

Wird Zinntriäthylphenyl mit Zinnchlorid gemischt, so findet eine bedeutende Wärmeentwickelung statt, so dafs ich, um die Reaction mit gröfseren Mengen ausführen zu können, das erstere tropfenweise zu dem Chlorid brachte. Das letztere befand sich in einem mit aufsteigendem Kühler verbundenen Kolben und die Gewichte der aufeinander wirkenden Körper standen im Verhältnifs ihrer Moleculargröfsen. Nach Beendigung der Mengung erhitzte ich zum Sieden und liefs dann erkalten, wodurch die ganze Masse zu Krystallen erstarrte. Diese bestanden aus Zinndiäthylchlorid und Zinnäthylphenylchlorid, welche ich nach verschiedenen Methoden zu trennen versuchte, nämlich durch fractionirte Destillation, fractionirte Schmelzung und fractionirte Krystallisation aus verdünnter Salzsäure. Zweckmäfsig verfährt man in der Weise, dafs man die Krystallmasse vielfach mit zur voll-

ständigen Lösung ungenügenden Mengen von verdünnter Salzsäure erwärmt, wo schliefslich eine kleine Menge eines Oeles zurückbleibt, das nur schwierig in Salzsäure löslich ist und erst in der Kälte erstarrt. Zur Reinigung wird es zwischen Fliefspapier geprefst, aus Aether umkrystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet. Diese Verbindung krystallisirt in kleinen, wie es scheint rhombischen Tafeln, ist in Wasser und verdünnter Salzsäure schwer, in absolutem Alkohol und Aether leicht löslich. Durch Ammoniak wird sie in eine in Wasser, Alkohol und Aether nicht, in Säuren lösliche Verbindung verwandelt. Sie schmilzt bei 45°. Zwei Chlorbestimmungen lieferten folgende Resultate.

I. 0,2021 Grm. Substanz gaben 0,1949 AgCl und 0,0048 Ag.
II. 0,2417 Grm. Substanz gaben 0,2341 AgCl und 0,0061 Ag.

In 100 Theilen :

	gefunden		berechnet für $Sn(C_2H_5)C_6H_5Cl_2$
	I.	II.	
Cl	24,63	24,79	24,11.

Leider war es mir nicht möglich, die Verbindung im Zustand absoluter Reinheit zu erhalten, da selbst bei Anwendung gröfserer Mengen des Zinnradicals nach der Trennung mit Salzsäure nur äufserst wenig zurückblieb. Da übrigens die in Salzsäure leicht löslichen Krystalle durch ihren Schmelzpunkt (85°) und sonstige Eigenschaften als Zinndiäthylchlorid erkannt wurden, so kann wohl die Einwirkung des Zinnchlorids durch die folgende Gleichung dargestellt werden.

$$SnCl_4 + Sn(C_2H_5)_3C_6H_5 = Sn(C_2C_5)_2Cl_2 + Sn(C_2H_5)C_6H_5Cl_2 :$$

Ueber Silicopropionsäure und ihren Aether;

von *C. Friedel* und *A. Ladenburg.*

Der Ausgangspunkt zur Darstellung dieser Verbindungen ist ein Körper, den Friedel und Crafts*) vor mehreren Jahren entdeckt haben und den sie *Monochlorhydrin des Kieselsäureäthers* nannten, indem sie ihm die Formel $SiCl(OC_2H_5)_3$ beilegten. Wir glauben heute dafür den Namen *Triäthylkieselsäurechlorid* vorschlagen zu dürfen, und erwähnen zunächst, dafs diese Substanz durch Erhitzen von 1 Mol. Chlorsilicium mit 3 Mol. Kieselsäureäther nach der Gleichung

$$SiCl_4 + 3\,Si(OC_2H_5)_4 = 4\,SiCl(OC_2H_5)_3$$

erhalten wurde. Uebrigens entstehen gleichzeitig chlorreichere und chlorärmere Producte, aus denen man diese Verbindung durch mehrfaches Fractioniren als eine bei 156° siedende Flüssigkeit erhält.

Es lag nahe, zur Darstellung dieses Körpers einen einfacheren Weg einzuschlagen, d. h. ihn direct aus Chlorsilicium und einer zur Bildung von Kieselsäureäther ungenügenden Menge absoluten Alkohols darzustellen, nämlich nach der Gleichung

$$SiCl_4 + 3\,C_2H_6O = SiCl(OC_2H_5)_3 + 3\,HCl.$$

Zur Ausführung der Reaction verfährt man ähnlich wie bei der Darstellung des Kieselsäureäthers: man läfst den Alkohol langsam zu dem in einem mit aufsteigendem Kühler verbundenen Kolben befindlichen Chlorsilicium tropfen und destillirt nach Beendigung der Reaction. Auch hier ist das Rohproduct ein Gemenge von mehreren Chloriden mit etwas Kieselsäureäther, das aber zum gröfsten Theil aus dem gewünschten Körper besteht. Die beste Methode zur Dar-

*) Ann. chim. phys. [4] IX.

stellung dieser Verbindung liegt übrigens in einer Vereinigung beider Verfahren; man behandelt 1 Mol. Chlorsilicium mit 3 Mol. absolutem Alkohol, destillirt nach Beendigung der Reaction zur vollständigen Verjagung der gebildeten Salzsäure und erhitzt das Product im zugeschmolzenen Kolben mehrere Stunden auf 160°. Nach dem Erkalten wird fractionirt und so eine sehr gute Ausbeute an Triäthylkieselsäurechlorid erhalten. Bei allen Operationen ist die Feuchtigeit der Luft sorgfältig zu vermeiden, wegen der leichten Zersetzbarkeit der Verbindung.

Während eine Vertretung des Chlors dieses Körpers durch sauerstoffhaltige Gruppen wenig Schwierigkeiten bietet, so beobachtet man fast das Gegentheil, sobald es sich um die Einführung von Kohlenwasserstoffradicalen handelt. In dieser Beziehung zeigt das Triäthylkieselsäurechlorid die gröfste Aehnlichkeit mit der Muttersubstanz, dem Chlorsilicium. Auf beide Verbindungen ist Zinkäthyl in der Kälte ohne Einwirkung; es tritt sogar keine Reaction ein, wenn man auf den Siedepunkt der Flüssigkeiten erhitzt. Bekanntlich haben deshalb Friedel und Crafts *) die Darstellung des Siliciumäthyls in zugeschmolzenen Gefäfsen ausgeführt. Wir sind hier in anderer Weise verfahren; wir haben dadurch eine Einwirkung erzielt, dafs wir Natrium zu dem Gemenge von Triäthylkieselsäurechlorid und Zinkäthyl setzten.

Zweckmäfsig führt man die Reaction in folgender Weise aus. Man mischt das Chlorid mit dem Zinkäthyl in einem mit ⊢ Rohr und aufsteigendem Kühler versehenen Kolben und zwar im Verhältnifs von 2 Mol. des ersteren zu 1 Mol. des letzteren. Das Natrium wird dann in kleinen Stückchen hinzugesetzt, und zwar im Ganzen eine dem Chlor äquivalente

*) Compt. rend. LVI, 590.

Menge. Bei gelindem Erwärmen beginnt die Reaction, welche durch eine Anfangs geringe, später lebhafter werdende Gasentwickelung bemerklich wird; manchmal wird dieselbe so heftig, dafs Kühlung nothwendig wird. Gleichzeitig überzieht sich das Natrium mit einer Kruste von Zink, während ein anderer Theil desselben in Chlorverbindung verwandelt wird. Die Gase sind bei beginnender Reaction stark chlorhaltig, zuletzt entweichen nur noch Kohlenwasserstoffe.

Sobald die Gasentwickelung aufgehört hat, unterbricht man die Operation und destillirt. Dabei scheidet sich metallisches Zink aus, weshalb man, wenn über freiem Feuer erhitzt werden soll, dünnwandige Gefäfse benutzen mufs. Hierzu eignen sich vorzüglich die „matras d'essayeurs", birnenförmige Gefäfse mit langem Halse, welche in der französischen Münze in häufigem Gebrauche sind.

Das Destillationsproduct wird mehrfach fractionirt. Anfangs geht etwas unzersetztes Zinkäthyl mit kleinen Mengen eines gegen 80° siedenden Kohlenwasserstoffs gemengt über; zwischen 155 und 165° bleibt das Thermometer einige Zeit constant, dann kommen höher siedende rauchende Flüssigkeiten von eigenthümlichem Geruch, während eine schwarze Masse zurückbleibt. Nach einigen Destillationen verschwindet das hochsiedende Product, und da auch das Zinkäthyl leicht getrennt werden kann, so gelangt man bald, namentlich bei Verarbeitung gröfserer Mengen, zu einer constant zwischen 158 bis 159° siedenden Flüssigkeit, während über und unter dieser Temperatur nur geringe Mengen gewonnen werden.

Die Zusammensetzung dieser Verbindung ergiebt sich aus den folgenden Analysen.

I. 0,2837 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,5216 CO_2 und 0,2771 H_2O.

II. 0,2358 Grm. Substanz gaben 0,4357 CO_2 und 0,223 H_2O.

III. 0,2305 Grm. Substanz gaben 0,4207 CO_2 und 0,2250 H_2O.

IV. 0,2664 Grm. Substanz mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr erhitzt gaben 0,083 SiO_2.

In 100 Theilen :

	gefunden				berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	$SiC_2H_5(OC_2H_5)_3$
C	50,13	50,38	49,78	—	50,00
H	10,85	10,50	10,84	—	10,42
Si	—	—	—	10,64	15,10.

Der erhaltene Körper ist mithin aus dem Chlorid durch Vertretung des Chlors durch Aethyl entstanden, und wir schlagen für denselben den Namen *Orthosilicopropionsäureäther* vor, denn er ist homolog mit einer früher von uns dargestellten Verbindung, dem *Orthosiliciumameisensäureäther* *) und wir behalten den Namen Orthosiliciumpropionsäureäther für eine Substanz von der Formel $Si_3H_5(OC_2H_5)_3$ vor.

Die Richtigkeit der angenommenen Formel ergiebt sich auch aus der folgenden, nach Dumas' Methode ausgeführten Dampfdichtebestimmung.

Gewicht der Substanz	1,0558
Temperatur der Waage	14°
Temperatur des Oelbades beim Zuschmelzen	211°
Barometerstand	764 MM.
Volum des Gefäfses	273 CC.
Zurückgebliebene Luft	0,25 CC.

Daraus berechnet sich die Dampfdichte 199,8, während die Formel $SiC_2H_5(OC_2H_5)_3$ 192,0 (H = 2) verlangt.

Der neue Aether ist eine farblose, angenehm nach Campher riechende, bei 158°,5 siedende Flüssigkeit. Er ist in Wasser unlöslich, mischt sich aber mit Alkohol und Aether. Sein spec. Gewicht bei 0° ist 0,9207. In seinem chemischen Verhalten steht derselbe zwischen dem Siliciumäthyl und dem Kieselsäureäther. Er wird durch die Feuchtigkeit der Luft weit

*) Diese Annalen CXLIII, 118.

schwieriger zerlegt als der letztere; selbst nach mehrtägigem Stehen an der Luft war keine Veränderung wahrnehmbar, während der Kieselsäureäther schon nach 24 Stunden in eine Gallerte verwandelt ist. Von dem Siliciumäthyl, dem er im Geruch gleicht, unterscheidet er sich wesentlich durch seine momentane Zersetzung durch concentrirte Schwefelsäure, während diese das Siliciumäthyl nicht angreift. Durch alkoholisches Kali oder Ammoniak wird der Silicopropionsäureäther nur unvollständig zersetzt. Weiter unten kommen wir auf diese Reaction zurück.

Was die Entstehungsweise des neuen Körpers betrifft, so glauben wir dieselbe nicht ausschliefslich der einfachen Gleichung

1) $2\,SiCl(OC_2H_5)_2 + Zn(C_2H_5)_2 = ZnCl_2 + 2\,Si(C_2H_5)(OC_2H_5)_3$

zuschreiben zu dürfen, schon deshalb, weil die Ausbeute an Silicopropionsäureäther dieser Gleichung nicht entspricht und weil darin die Rolle des Natriums und die auftretenden Gase unberücksichtigt bleiben. Die letzteren verdanken wohl ihre Entstehung einer secundären Reaction, welche durch die folgende Gleichung versinnlicht wird :

2) $SiCl(OC_2H_5)_3 = SiO_2 + (C_2H_5)_2 + C_2H_5Cl + O$,

wo der freiwerdende Sauerstoff von dem Natrium oder dem Zinkäthyl aufgenommen wird.

Zu Gunsten dieser Ansicht spricht die Anwesenheit von Kieselsäure im Destillationsrückstand, ferner die Zerlegung des Diäthylkieselsäurechlorids (früher Dichlorhydrin des Kieselsäureäthers genannt) $SiCl_2(OC_2H_5)_2$ durch Zinkäthyl, welche wir studirt haben. Die Reaction beginnt hier nach dem Erhitzen auf den Siedepunkt und ist sehr lebhaft. Grofse Mengen von Chloräthyl entweichen und die zurückbleibende Masse erstarrt nach wenigen Minuten zu einer schwammigen Masse von Kieselsäure, welche von Zinkäthyl durchtränkt ist. Eben so

verläuft die Reaction bei Gegenwart von Natrium, so dafs sie durch die folgende Gleichung dargestellt werden kann:

$$SiCl_2(OC_2H_5)_2 = SiO_2 + 2\,C_2H_5Cl.$$

Ein anderer Theil des Triäthylkieselsäurechlorids wird wahrscheinlich nach folgenden Gleichungen zerlegt:

3) $SiCl(OC_2H_5)_3 + Na_2 + Zn(C_2H_5)_2 = NaC_2H_5 + NaCl + Si(ZnC_2H_5)(OC_2H_5)_3.$

4) $SiCl(OC_2H_5)_3 + NaC_2H_5 = Si(C_2H_5)(OC_2H_5)_3 + NaCl.$

wobei wir anehmen, dafs sich der Körper $Si(ZnC_2H_5)(OC_2H_5)_3$ bei der Destillation in $Si(C_2H_5)(OC_2H_5)_3$ und freies Zink zersetzt.

Was die Ausbeute an dem neuen Aether betrifft, so beträgt sie ungefähr 33 pC. des angewandten Chlorids; es wurden z. B. bei einer Operation aus 85 Grm. des Chlorids 28 Grm. zwischen 157 und 160° und 6 Grm. von 160 bis 165° siedendes Product erhalten, woraus hervorgeht, dafs ein grofser Theil des Triäthylkieselsäurechlorids nach Gleichung 2) zerlegt wird.

Wir müssen hier hervorheben, dafs bei mehreren Operationen unter Bedingungen, die wir nicht genau ermitteln konnten, eine Flüssigkeit entsteht, die nahezu denselben Siedepunkt zeigt, aber mehr Kohlenstoff und Wasserstoff enthält, wie folgende Daten beweisen, welche von Producten verschiedener Darstellungen herrühren.

I. 0,2755 Grm. Substanz gaben 0,5193 CO_2 und 0,2712 H_2O.
II. 0,254 Grm. Substanz gaben 0,4795 CO_2 und 0,248 H_2O.
III. 0,2304 Grm. Substanz gaben 0,433 CO_2 und 0,224 H_2O.
IV. 0,1712 Grm. Substanz gaben 0,3238 CO_2 und 0,167 H_2O.
V. 0,2183 Grm. Substanz gaben 0,4068 CO_2 und 0,211 H_2O.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	V.
C	51,40	51,45	51,2	51,58	50,80
H	10,93	10,84	10,79	10,84	10,72

In einer Operation, wo wir auf 1 Mol. des Chlorids 1 Mol. Zinkäthyl einwirken liefsen, erhielten wir ein zwischen

155 und 156° siedendes Product, dessen Analyse folgende Resultate lieferte.

0,163 Grm. Substanz gaben 0,3182 CO_2 und 0,162 H_2O.

In 100 Theilen :

	gefunden	berechnet für die Formel $Si(C_2H_5)_2(OC_2H_5)_2$
C	53,20	54,5
H	11,04	11,3

Danach scheint es, als ob das Zinkäthyl gleichzeitig eine reducirende Wirkung ausübe und die kohlenstoffreicheren Flüssigkeiten ein Gemenge von Silicopropionsäureäther mit der Verbindung $Si(C_2H_5)_2(OC_2H_5)_2$ darstellten. Zu Gunsten dieser Ansicht spricht die Einwirkung des Zinkäthyls auf das Aethylkieselsäuretrichlorid $SiCl_3(OC_2H_5)$, früher Trichlorhydrin des Kieselsäureäthers genannt, über welche wir zunächst berichten wollen. Werden die beiden Körper im Verhältnifs von 3 zu 2 Mol. im zugeschmolzenen Rohr auf 160 bis 170° mehrere Stunden erhitzt *), so entweichen beim Oeffnen Ströme von brennbaren Gasen und der Rückstand erstarrt zu einer schönen krystallinischen Masse (offenbar eine Zinkverbindung). Durch vielfaches Fractioniren erhält man aus der letzteren neben Zinkäthyl eine zwischen 152°,5 und 154°,5 siedende Flüssigkeit, die in Wasser unlöslich ist und einen angenehmen Geruch besitzt.

Die Analyse gab folgende Daten :

I. 0,2090 Grm. Substanz gaben 0,5110 CO_2 und 0,2520 H_2O.

II. 0,1437 Grm. Substanz gaben 0,3515 CO_2 und 0,1804 H_2O.

In 100 Theilen :

	gefunden		berechnet für $Si(C_2H_5)_4$
	I.	II.	
C	66,67	66,71	66,66
H	13,40	13,94	13,88.

*) Beim Erhitzen in offenen Gefäfsen findet selbst bei Zusatz von Natrium keine Einwirkung statt.

Der Körper hat also die Zusammensetzung des Siliciumäthyls, dessen Eigenschaften er auch sonst theilt. Er besitzt denselben Siedepunkt, denselben Geruch und wird wie dieses weder durch concentrirte Schwefelsäure, noch durch concentrirte Kalilauge angegriffen. Ein Zweifel an der Identität kann daher nicht bleiben, und die Reaction wird verständlich, sobald man annimmt, dafs das Zinkäthyl nicht nur einen Austausch der Chloratome gegen Aethylgruppen bewirkt, sondern gleichzeitig eine Sauerstoffentziehung verursacht :

$$2\,SiCl_3(OC_2H_5) + 5\,Zn(C_2H_5)_2 = 2\,Si(C_2H_5)_4 + 3\,ZnCl_2 + 2\,ZnC_2H_5(OC_2H_5).$$

Wie bereits bemerkt wird der Silicopropionsäureäther durch alkoholische Kalilauge nur unvollständig zerlegt. Wird derselbe aber mit einer sehr concentrirten wässerigen Kalilösung erhitzt, so dafs die gebildeten Dämpfe condensirt und zurückgeleitet werden, so entsteht plötzlich eine heftige Reaction, die nach wenigen Minuten beendet ist. Der Aether hat sich zersetzt und es sind zwei Schichten entstanden, die sich beide in Wasser unter Zurücklassung weniger Oeltropfen lösen. Wird durch Salzsäure neutralisirt und dann Ammoniak zugesetzt, so entsteht ein weifser flockiger Niederschlag, der filtrirt und getrocknet wird. Derselbe hat das Aussehen von Kieselsäure, unterscheidet sich aber sehr wesentlich von dieser durch sein Verhalten beim Erhitzen. Er verbrennt unter Hinterlassung eines schwärzlichen Rückstandes, der neben Kohle aus Kieselsäure besteht.

Der aus dem Aether durch Zersetzung mit Kali erhaltene Körper ist also keine Kieselsäure, wenn er dieser auch nahe steht. Er ist eine kohlenstoffhaltige Verbindung, weshalb es uns sehr wahrscheinlich wurde, dafs er nach folgender Gleichung entstanden war :

$$SiC_2H_5(OC_2H_5)_3 + 2\,H_2O = SiC_2H_5O_2H + 3\,C_2H_6O.$$

Um die Richtigkeit dieser Ansicht zu prüfen war es nothwendig, die Zusammensetzung der Substanz festzustellen. Sie wurde deshalb nach dem Trocknen bei 100° analysirt und gab dabei Zahlen, die den von der Formel $SiC_2H_5O_2H$ geforderten nahe kamen, also zeigten, dafs die Zersetzung nach obiger Gleichung vor sich gegangen, die analysirte Substanz aber mit etwas Kieselsäure verunreinigt war. Zwei Ursachen konnten die Gegenwart der letzteren herbeigeführt haben, entweder der zur Reaction benutzte Silicopropionsäureäther enthielt kleine Mengen von Kieselsäureäther, oder die Einwirkung des Kali's war zu energisch gewesen und hatte einen Theil in kieselsaures Kali verwandelt. Wir hielten das letztere für wahrscheinlicher und haben deshalb die Zerlegung des Aethers durch andere Körper versucht. Zunächst benutzten wir Phosphorchlorür, das unserer Meinung nach ähnlich wie Chlorsilicium, also nach folgender Gleichung einwirken sollte:

$$SiC_2H_5(OC_2H_5)_3 + PCl_3 = SiC_2H_5Cl_2 + P(OC_2H_5)_3.$$

Erhitzt man Orthosilicopropionsäureäther mit Phosphorchlorür im zugeschmolzenen Rohr auf 150°, so geht bei der späteren Destillation fast Alles zwischen 110 und 150° über, ein Beweis, dafs Reaction stattgefunden hat; doch ist es nicht möglich, ein annähernd constant siedendes Product abzuscheiden. Wird die Flüssigkeit mit Wasser zusammengebracht, so löst sie sich darin theilweise unter Salzsäurebildung und Abscheidung einer weifsen, kieselsäureähnlichen, aber brennbaren Substanz auf, so dafs es scheint, als ob eine Zersetzung im Sinne obiger Gleichung eingetreten sei. Wird aber zur Beendigung derselben höher (auf 180 bis 200°) erhitzt, so findet eine tiefergreifende Einwirkung statt. Beim Oeffnen der Röhre entweichen Ströme von Chloräthyl und es bleibt ein fester gelber Körper zurück, der sich an der Luft entzündet, da er kleine Mengen von freiem Phosphor enthält. Nach dem Pulverisiren und Waschen mit Schwefel-

kohlenstoff bleibt eine gelbe amorphe Substanz, die noch phosphorhaltig, aber an der Luft beständig ist. Anfangs waren wir der Ansicht, der Körper habe die Zusammensetzung $PO_3SiC_2H_5$ und sei nach folgender Gleichung entstanden:

$$PCl_3 + SiC_2H_5(OC_2H_5)_3 = PO_3SiC_2H_5 + 3\,C_2H_5Cl.$$

Dem ist aber nicht so; denn eine mit siedendem Wasser behandelte Probe reducirt Silbernitrat nicht, erzeugt dagegen mit schwefelsaurer Ammoniakmagnesia einen Niederschlag, enthält also Phosphorsäure. Offenbar hat sich ein Theil des Körpers auf Kosten eines andern Theils oxydirt, so dafs einerseits Phosphorsäure, andererseits freier Phosphor entstanden ist.

Wir haben uns durch zahlreiche Analysen überzeugt, dafs diese Substanz keine chemische Verbindung, sondern ein Gemenge von Phosphorsäure, Silicopropionsäure $SiC_2H_5O_2H$, Kieselsäure und amorphem Phosphor ist. Einige der erhaltenen Resultate lassen wir hier folgen.

I. 0,4183 Grm. Substanz gaben nach dem Eindampfen mit verdünnter Salpetersäure, Auflösen in Wasser und Filtration 0,2711 Rückstand, entsprechend 64,8 pC. Beim Glühen des letzteren hinterblieben 0,2037 Grm. SiO_2, entsprechend 22,7 pC. Si.

II. 0,3517 Grm. Substanz gaben bei ähnlicher Behandlung 0,1414 SiO_2 und 0,1665 pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend 18,7 pC. Si und 13,2 pC. P.

III. 0,2547 Grm. Substanz gaben 0,1200 SiO_2 und 0,1216 pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend 21,80 pC. Si und 13,34 pC. P.

IV. 0,2361 Grm. Substanz gaben 0,1149 pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend 13,50 pC. P.

V. 0,3017 Grm. Substanz hinterliefsen nach dem Kochen mit Wasser einen Rückstand von 0,1735. Aus der Lösung wurden erhalten 0,1155 pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend 10,69 pC. P. Der Rückstand bestand aus Phosphor, Kieselsäure und Silicopropionsäure; er wurde mit Salpetersäure oxydirt und gab dann 0,0214 pyrophosphorsaure

Magnesia, entsprechend 2 pC. P, und 0,1195 SiO_2, entsprechend 18,48 pC. Si.

VI. Bei der Verbrennung wurden erhalten 16,3 pC. C und 4,6 pC. H.

Beim Erwärmen der gelben Substanz mit verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbad verschwindet die gelbe Farbe sehr bald, es geht Phosphorsäure in Lösung und es bleibt ein weifser Körper zurück, der Silicium und Kohlenstoff enthält. Derselbe löst sich in warmer Kalilauge und kann nach dem Neutralisiren durch Zusatz von Salmiak oder besser beim Eindampfen wieder abgeschieden werden. Derselbe besitzt dieselben Eigenschaften, wie die bei der Zersetzung des Silicopropionsäureäthers durch Kali gewonnene Substanz; er ist wie diese ein Gemenge von Kieselsäure und Silicopropionsäure, wie folgende Analysen zeigen, deren Material von verschiedenen Darstellungen herrührt.

I. 0,1463 Grm. Substanz bei 100° getrocknet hinterliefsen nach dem Glühen 0,1090 SiO_2.

II. 0,2424 Grm. Substanz bei 100° getrocknet gaben bei der Verbrennung im Platinschiff 0,1840 SiO_2, 0,2263 CO_2 und 0,1181 H_2O.

III. 0,2173 Grm. Substanz gaben 0,1645 SiO_2, 0,1979 CO_2 und 0,1077 H_2O.

IV. 0,2298 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei 0,2146 CO_2 und 0,1232 H_2O.

V. 0,2341 Grm. Substanz gaben bei derselben Behandlung 0,2155 CO_2 und 0,1255 H_2O.

VI. 0,1091 Grm. Substanz gaben bei derselben Behandlung 0,1010 CO_2 und 0,0662 H_2O.

VII. 0,1789 Grm. Substanz gaben bei derselben Behandlung 0,1678 CO_2 und 0,0962 H_2O.

VIII. 0,1614 Grm. Substanz gaben bei derselben Behandlung 0,1494 CO_2 und 0,0882 H_2O.

In 100 Theilen:

	gefunden								berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	$SiC_2H_5O_2H$
C	—	25,4	24,8	25,4	25,1	25,2	25,5	25,3	26,66
H	—	5,4	5,4	5,96	5,96	6,7	5,9	6,07	6,66
Si	34,76	35,1	35,3	—	—	—	—	—	31,11.

Eine von Kieselerde freie Silicopropionsäure haben wir erst erhalten, als wir zur Zersetzung des Aethers Chloracetyl benutzten. Friedel und Crafts*) haben gefunden, dafs Kieselsäureäther durch Chloracetyl in folgender Weise zerlegt wird:

$$C_2H_3OCl + Si(OC_2H_5)_4 = SiCl(OC_2H_5)_3 + C_2H_3OOC_2H_5.$$

Dem analog geht die Zerlegung des Silicopropionsäureäthers vor sich, d. h. hier werden bei Anwendung von überschüssigem Chloracetyl die drei OC_2H_5 Gruppen durch Cl vertreten. Die Reaction wurde in zugeschmolzenen Röhren bei 180° ausgeführt. Bei der Destillation wurde eine zwischen 65 und 130° siedende Flüssigkeit erhalten, die wir als ein Gemenge von Essigäther, Silicopropionsäurechlorid $SiC_2H_5Cl_3$ mit kleinen Quantitäten von ursprünglich angewandtem Material oder Zwischenproducten betrachten. Nach mehreren Rectificationen wurde der zwischen 65 und 80° siedende Theil mit Wasser behandelt, über Chlorcalcium getrocknet und destillirt, wo er vollständig zwischen 71 und 75° überging. Derselbe besitzt den charakteristischen Geruch des Essigäthers, so dafs wir eine Analyse für überflüssig hielten.

Die höher siedenden Fractionen rauchen an der Luft und lösen sich unter beträchtlicher Wärmeentwickelung in Wasser auf, wobei neben Salzsäure eine weifse zähe Substanz gebildet wird. Wird nach dem Eindampfen auf dem Wasserbad von Neuem mit Wasser behandelt, der unlösliche Theil durch Filtriren getrennt und bei 100° getrocknet, so erhält man ein weifses amorphes Pulver, das bei der Analyse folgende Resultate gab:

I. 0,1895 Grm. Substanz aus Fraction 90 bis 110° gaben 0,1854 CO_2 und 0,1135 H_2O.

II. 0,1774 Grm. Substanz aus Fraction 90 bis 110° gaben nach dem Glühen im Sauerstoffstrom 0,1182 SiO_2.

---

*) Ann. chim. phys. [4] IX.

III. 0,1695 Grm. Substanz aus Fraction 80 bis 90° gaben 0,1627 CO_2 und 0,1004 H_2O.

In 100 Theilen :

	gefunden			berechnet für
	I.	II.	III.	$SiC_2H_5O_2H$
C	26,68	—	26,18	26,66
H	6,65	—	6,58	6,66
Si	—	31,10	—	31,11.

Die Substanz aus den über 90° siedenden Fractionen ist also chemisch-reine Silicopropionsäure, während die aus niedriger siedenden Theilen noch Spuren von Kieselsäure beigemengt enthält. Wir glauben uns diefs dadurch erklären zu müssen, dafs wir annehmen, der zur Zersetzung benutzte Silicopropionsäureäther enthalte kleine Mengen Kieselsäureäther beigemengt, welche durch Erhitzen mit Chloracetyl in Chlorsilicium verwandelt werden. Dieses geht mit den niedrig siedenden Fractionen über, während die höher siedenden Theile davon frei sind.

Die Silicopropionsäure ist im äufseren Ansehen der Kieselsäure sehr ähnlich, unterscheidet sich aber sehr wesentlich von dieser durch ihre Verbrennlichkeit. Beim Erhitzen verglimmt sie, es entweichen brennbare Gase und es hinterbleibt eine graue Masse, die selbst beim Glühen im Sauerstoffstrom nicht ganz weifs wird. Die Substanz löst sich nicht in Wasser, aber beim Erwärmen mit concentrirter Kalilauge. Aus dieser Lösung wird sie wie die Kieselsäure durch verdünnte Salzsäure nicht oder nur unvollständig abgeschieden. Dampft man aber zur Trockne ein, so hinterbleibt ein in Wasser unlöslicher Rückstand, der unveränderte Silicopropionsäure darstellt. Dieselbe ist in concentrirten Sodalösungen selbst beim Kochen nicht löslich, wodurch sie sich von der Kieselsäure unterscheidet. Ihre alkalischen Lösungen werden durch Kohlensäure theilweise gefällt, wäh-

rend ein anderer Theil aus der Lösung durch Eindampfen gewonnen werden kann.

Aus diesen Eigenschaften geht hervor, dafs die Substanz den Charakter einer Säure hat, wenn dieser auch nur schwach ausgeprägt ist. Die Darstellung von Salzen war natürlich sehr wünschenswerth und wir haben in dieser Hinsicht viele Versuche gemacht; doch ist es uns nicht gelungen, solche annähernd rein abzuscheiden. Wir wollen deshalb hier nur das hervorheben, was uns von besonderer Bedeutung zu sein scheint.

Die schwach alkalische Säurelösung erzeugt mit vielen Metallsalzen Niederschläge, doch enthalten diese stets Metalloxyd. Unser Augenmerk mufste deshalb darauf gerichtet sein, alkalifreie Silicopropionsäurelösungen zu erhalten. Zur Erreichung dieses Zwecks haben wir unter anderem die Dialyse benutzt. Wir verfuhren in der von Graham beschriebenen Weise *) und gelangten so zu einer reinen Lösung von Silicopropionsäure in Wasser. Diese erzeugt mit Blei- und Baryumacetat Niederschläge, welche nach dem Auswaschen mit Bunsen's Pumpe blei- resp. baryumhaltig sind; doch ist es nicht möglich, für dieselben Formeln aufzustellen, da die Mengen des zurückbleibenden Metalls zu gering sind. In dem Bleiniederschlag wurden beispielsweise 10,52 pC. Blei und 30,77 pC. Si gefunden. Uebrigens verhält sich dialysirte Kieselsäure ganz ähnlich. Der in derselben durch essigsaures Blei entstehende Niederschlag gab bei zwei Bestimmungen, bei denen die Verdünnung der dialysirten Lösung sehr verschieden war: 35,95 und 35,54 pC. Si, und 13,81 und 15,32 pC. Blei.

Was die Constitution der Silicopropionsäure betrifft, so ist dieselbe durch die Art ihrer Darstellung vollständig auf-

*) Phil. Trans. 1861, 183.

geklärt und wird durch die Formel $SiC_2H_5O_2H$ genügend charakterisirt. Danach enthält die Substanz eine Gruppe SiO_2H, analog dem Carboxyl. Sie bildet den ersten Repräsentanten einer Reihe kohlenstoffhaltiger Kieselsäuren, von der einige andere Glieder sich wohl in ähnlicher Weise darstellen lassen. Hervorgehoben soll noch werden, dafs die Art ihrer Bildungsweise einen Schlufs auf die chemische Natur des Siliciums erlaubt, welche auch hier wieder im Einklang ist mit den Eigenschaften des Kohlenstoffs. Die vier Aethylgruppen des Orthosilicopropionsäureäthers sind nicht gleichwerthig, drei davon sind durch Sauerstoff an Silicium gebunden, die vierte steht in directer Beziehung zu diesem Element, und diese letzte Gruppe widersteht der Einwirkung von Kali, Phosphorchlorür und Acetylchlorür, während bei diesen Reactionen die drei anderen Aethylgruppen ausgetauscht werden. Wenn auch der Körper $C(C_2H_5)(OC_2H_5)_3$ einstweilen unbekannt ist, so können wir doch mit Bestimmtheit vorhersehen, dafs er sich in dieser Hinsicht ähnlich wie der Orthosilicopropionsäureäther verhalten würde, dafs er z. B. durch Kali Propionsäure liefern würde.

Die Existenz der Silicopropionsäure regt die Frage an, ob die Kieselsäure, welche man in den Pflanzenaschen vorgefunden hat, als solche schon in den lebenden Pflanzen vorhanden ist, oder ob sie vielleicht theilweise erst bei der Verbrennung aus silicium- und kohlehaltigen Verbindungen gebildet wird *). So weit wir die Thatsachen übersehen können, läfst sich weder vom physiologischen, noch vom chemischen Standpunkt aus die Möglichkeit des Vorkommens solcher gepaarten Kieselsäuren bestreiten, wenn auch die Frage einstweilen weder im einen, noch im anderen Sinne

*) Vgl. Compt. rend. LXX, 1412.

entschieden werden kann. Wir wollen übrigens darauf hinweisen, dafs die Versuche von Sachs *), wonach Pflanzen, welche im Allgemeinen einen bedeutenden Kieselsäuregehalt zeigen, auch ohne denselben aufgezogen werden können, eher zu Gunsten unserer Hypothese sprechen.

Ueber die Anwendung poröser Hohlkegel zum Filtriren;

von *C. E. Munroe* **).

Bei der Gewichtsbestimmung solcher Niederschläge, welche nicht geglüht werden können, die man daher auf gewogenen Filtern sammelt, trocknet und wägt, macht sich der Mifsstand geltend, dafs Papierfilter sich nicht wohl über 100° erhitzen lassen ohne Gefahr von Verlust.

Herr Munroe wendet in solchen Fällen statt der Papierfilter poröse Hohlkegel zur Filtration an. Dieselben sind von sehr leichtem und porösem gebranntem Thon (earthenware) verfertigt, mit einem Winkel von etwa 60°.

Ueber den Rand eines gewöhnlichen Glastrichters wird ein Stück Gummischlauch gezogen; der oberhalb des Trichterrandes bleibende Theil des Schlauches spannt sich der Art, dafs er in der oberen Trichteröffnung einen Ring bildet. In diesen Ring wird der Hohlkegel gesteckt und der Trichter dann mit der Bunsen'schen Pumpe in Verbindung gesetzt. Wenn der

*) Handbuch der Experimental-Physiologie der Pflanzen, Leipzig 1865, S. 150.

**) Im Auszug aus the American Journal of Science and Arts, Mai 1871.

Kegel befeuchtet wurde und der Druck wirkt, so schliefst der Gummiring luftdicht und die Flüssigkeit läuft mit grofser Schnelligkeit durch. Vor der Anwendung werden die Kegel zuerst mit concentrirter Salzsäure, dann mit destillirtem Wasser sorgfältig gewaschen, getrocknet und gewogen. Zum Wiegen stellt man sie in einen kleinen Porcellantiegel, den man bei der Wage beläfst.

Einige mittelst dieser Methode ausgeführte Bestimmungen von Antimon und Arsen als Sulfide belegen die Brauchbarkeit des Verfahrens.

Krystallisirter Brechweinstein, sorgfältig umkrystallisirt :

1) 0,7755 Grm. gaben 0,3955 Sb_2S_3 = 36,59 pC. Sb.
2) 0,6050 Grm. gaben 0,3085 Sb_2S_3 = 36,59 pC. Sb.
* 3) 0,4683 Grm. gaben 0,2388 Sb_2S_3 = 36,59 pC. Sb.
* 4) 0,8135 Grm. gaben 0,4144 Sb_2S_3 = 36,55 pC. Sb.

Mittel 36,58; berechnet ($C_4H_4KSbO_7 + {}^1/_2 H_2O$) 36,52;

Sb = 122.

Bei Ausfällung des Schwefelantimons mufs die Flüssigkeit längere Zeit im Sieden erhalten werden, während ein heftiger Strom von Schwefelwasserstoff sie durchstreicht. Der Niederschlag wird dann in den gewogenen Kegel filtrirt und das Ganze im Luftbad bei 300° getrocknet. Bei dieser Temperatur geht das Schwefelantimon in die graue Modification über.

Arsenige Säure :

1) 1,7940 Grm. gaben 2,2260 As_2S_3 = 75,65 pC. As.
2) 0,5770 Grm. gaben 0,7165 As_2S_3 = 75,71 pC. As.
3) 0,8520 Grm. gaben 1,0579 As_2S_3 = 75,70 pC. As.
* 4) 0,8926 Grm. gaben 1,1087 As_2S_3 = 75,73 pC. As.
* 5) 0,8145 Grm. gaben 1,0128 As_2S_3 = 75,81 pC. As.

Mittel 75,72; berechnet 75,76.

Die * Bestimmungen wurden von Herrn W. Lincoln ausgeführt.

Das gefällte Schwefelarsenik läfst sich unbeschadet bei 120° trocknen, bei 140° beginnt die gelbe Farbe in Roth

überzugehen und bei 180° wird es vollständig in die leberrothe Varietät umgewandelt.

Die Kegel lassen sich nach Munroe wiederholt gebrauchen und können Papierfilter in jedem Fall ersetzen; für technische Arbeiten, als Trocknen von Krystallen, Filtriren ätzender Flüssigkeiten, werden sie sich ohne Zweifel von grofsem Werth erweisen; da sie plötzlichen Temperaturwechsel ertragen, ohne zu springen, kann man sie in vielen Fällen statt der Tiegel verwenden.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure; von *Demselben* *).

Zur Abscheidung und Bestimmung der Phosphorsäure bedient sich Herr Munroe der schwefelsauren Thonerde, indem er die Säure durch Quecksilberoxyd neutralisirt, welches in der Flüssigkeit selbst erzeugt wird. Man verfährt in folgender Art.

Zu der kochenden Auflösung des Phosphates giebt man die Lösung einer gewogenen Menge von krystallisirter schwefelsaurer Thonerde, deren Thonerdegehalt durch Glühen unter Beigabe von kohlensaurem Ammoniak bestimmt wurde. Man versetzt sodann mit Sublimatlösung und endlich mit reiner Natronlauge (aus Natrium bereitet) bis zur Bildung eines bleibenden Niederschlags von Quecksilberoxyd. Nach dem

*) Im Auszug aus the American Journal of Science and Arts, May 1871.

Absetzen wird die Flüssigkeit aufs Filter abgegossen, der gelatinöse Niederschlag bis zur vollkommenen Trockne abgedampft, in Wasser aufgenommen, filtrirt, geglüht und gewogen. Was der Niederschlag mehr wiegt als das bekannte Gewicht der angewendeten Thonerde, ist Phosphorsäure. Das Filter verbrennt sehr schwer, doch ist es an der Oeffnung einer Muffel leicht einzuäschern. Auf jeden Grm. Phosphorsäure müssen mindestens 2 Grm. Thonerde zugesetzt werden.

Nach dieser Methode analysirt ergaben pC. P_2O_5 :

Entwässertes gewöhnliches phosphorsaures Natron :

1) 50,02; 2) 50,03; 3) 50,01; 4) 50,01; berechnet 50,00.

Krystallisirtes Phosphorsalz $Na(NH_4)HPO_4 + 4H_2O$:

1) 29,30; 2) 29,39; 3) 29,29; Mittel 29,33.

Dasselbe Salz ergab durch Glühen und Wägen des Natriummetaphosphates :

1) 29,32; 2) 29,40; Mittel 29,36.

Diese Methode ist jedoch nur auf Alkaliphosphate anwendbar, bei Kalk- und Ammonmagnesiaphosphat ergab sie keine brauchbaren Resultate.

Herr Munroe theilt ferner eine Modification des Rose-schen Verfahrens der Phosphorsäurebestimmung mit.

Zu einer siedenden Auflösung des Phosphates in Wasser oder in Salpetersäure, unter Vermeidung eines Ueberschusses von Säure, giebt man salpetersaures Quecksilberoxydul in geringem Ueberschufs; es entsteht ein citrongelber krystallinischer Niederschlag von salpeterphosphorsaurem Quecksilberoxydul, der den Glaswänden anhaftet, wo diese mit dem Glasstab berührt wurden. Man fügt jetzt salpetersaures Quecksilberoxyd und endlich reine Natronlauge zu, bis ein geringer aber bleibender Niederschlag von Quecksilberoxyd entsteht. Der Niederschlag ist unlöslich in heifsem und kaltem Wasser und wascht sich wie Sand.

Der getrocknete Niederschlag wird in einem Platintiegel innig gemischt mit einer gewogenen Menge Kupferoxyd und das Filter darauf gelegt. Man glüht erst gelinde, dann bei dunkler Rothgluth an der Oeffnung einer Muffel, befeuchtet nach dem Erkalten mit einigen Tropfen Salpetersäure und glüht wieder. Das Glühen wird wiederholt, bis das Gewicht constant bleibt. Die Gewichtszunahme des Kupferoxyds ist Phosphorsäure. Nach dem Glühen läfst sich das Kupferoxyd und Phosphat als zusammenhängende Masse aus dem Tiegel herausnehmen, der vollkommen rein und unverletzt bleibt.

Wesentlich ist, dafs der Quecksilberniederschlag mit dem Kupferoxyd innig vermischt wird, sonst läfst sich das Quecksilber nicht völlig verflüchtigen. Statt Kupferoxyd kann mit gleichem Erfolg auch gebrannte Magnesia angewendet werden.

Nach dieser Methode ergaben :

Ammonmagnesiaphosphat (vor Zusatz der Quecksilberlösung wurde durch Kochen mit Natronlauge das Ammoniak ausgetrieben) :

1) 42,92; 2) 42,98 pC. P_2O_5.

Dasselbe Salz ergab durch Glühen und Wägen des Magnesiapyrophosphates :

1) 43,00; 2) 42,99 pC. P_2O_5.

Kalkphosphat (Chlorcalcium durch überschüssiges phosphorsaures Natron gefällt) :

1) 25,94; 2) 25,96.

Thonerdephosphat (durch überschüssiges phosphorsaures Natron aus Kalialaun gefällt) :

1) 28,77; 2) 28,69; 3) 28,68; Mittel 28,71 pC. P_2O_5.

Der Wassergehalt dieses Salzes wurde durch Glühen gefunden :

1) 30,18; 2) 30,17 pC. H_2O.

Die Thonerde wurde nicht direct bestimmt; nimmt man den Rest als Thonerde an, so berechnet sich aus den angegebenen Zahlen die Formel :

$2(Al_2O_3), P_2O_5 + 8H_2O$ oder $Al_2O_3 + Al_2P_2O_8 + 8H_2O$.

	berechnet	gefunden
P_2O_5	28,86	28,71
H_2O	29,27	30,17
Al_2O_3	41,87	—

Aus Uran- und Eisenoxydphosphat läfst sich die Phosphorsäure nicht in dieser Weise abscheiden und bestimmen, da diese Metalloxyde mitgefällt werden.

Einfache Darstellung von salzsaurem Kreatinin aus Harn;

von *Richard Maly.*

Auf folgende Art kann man sich in bequemer Weise salzsaures Kreatinin aus Harn in grofsen Krystallgruppen darstellen. Menschenharn, von dem man aber natürlich gröfsere Mengen, doch einige Liter nehmen mufs, wird auf ein Drittel oder Viertel abgedampft, von den ausgeschiedenen Salzen abgegossen, mit Bleizucker gefällt und das überschüssige Blei aus dem Filtrate durch kohlensaures Natron oder Schwefelwasserstoff entfernt. Das Filtrat wird annähernd neutralisirt, im ersten Falle mit Essigsäure, im zweiten mit Soda, und nun mit concentrirter Sublimatlösung gefällt. Dieser Niederschlag, der Hauptmasse nach eine Verbindung von Kreatinin mit Quecksilberchlorid, wird unter Wasser mit Schwefelwasserstoff zerlegt, die Flüssigkeit mit Thierkohle entfärbt und abgedampft. Die bleibende Krystallmasse wird aus starkem Alkohol ein- oder zweimal umkrystallisirt. Man erhält weifse Krystallkrusten oder grofse harte glänzende Prismen.

Die Substanz giebt mit Schwefelsäure übergossen dicke Salzsäuredämpfe, löst sich sehr leicht in Wasser, etwas

schwieriger in Alkohol, und giebt mit Platinchlorid ein oranges Doppelsalz. Auch aus Pferdeharn wurde dasselbe Resultat erhalten.

Als Probe der Reinheit folgende Analyse :

0,2734 Grm. Krystalle aus Menschenharn gaben 0,3204 CO_2 und 0,1328 H_2O.

Salzsaures Kreatinin enthält		Gefunden
C	32,10	31,96
H	5,35	5,39.

Ausgegeben den 14. August 1871.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CLIX. Bandes drittes Heft.

Studien über die Verbindungen aus der Camphergruppe;

von *J. Kachler.*

Erste Abhandlung.

Oxydation des Camphers.

Die Constitution des Camphers und seiner Abkömmlinge war in der letzten Zeit wiederholt Gegenstand von theoretischen Betrachtungen *). Die vorgetragenen Ansichten würden gewifs weniger verschieden sein, als es der Fall ist, wenn die über diese Verbindungen bekannten Thatsachen genügten, die Theorie des Camphers festzustellen; eine Aufgabe, welche wegen der überaus zahlreichen Isomerieen, die man in der Reihe dieser Verbindungen schon kennt und zu denen noch immer neue aufgefunden werden, ganz besondere Schwierigkeiten bietet. Es schien daher wünschenswerth, mehrere der schon beschriebenen Verbindungen noch einmal darzustellen, um sie in gewisser Richtung auf ihr Verhalten zu prüfen. Man dürfte aus dem vorliegenden ersten

*) Weyl, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1868, 94; Meyer, ebendaselbst 1870, 116; Hlasiwetz, ebendaselbst 1870, 539; Berthelot, Jahresbericht für Chemie u. s. w. f. 1869, 335.

Theile meiner Arbeit, die ich auf Veranlassung von Prof. Hlasiwetz auszuführen begonnen habe, entnehmen, dafs z. B. gleich der so oft schon ausgeführte Oxydationsprocefs des Camphers noch einer Berichtigung bedürftig war.

Die Einwirkung der Salpetersäure auf den Campher hat, so lehren die bisherigen Untersuchungen, vornehmlich die Entstehung zweier Säuren zur Folge : der krystallisirbaren Camphersäure und der nicht krystallisirbaren Camphresinsäure *). Die letztere, über welche wir eine Untersuchung von Schwanert besitzen **), ist nicht ein blofses Nebenproduct; sie entsteht jedesmal und ihre Menge ist so beträchtlich, dafs sie für den Oxydationsprocefs des Camphers charakteristisch ist, wie die Camphersäure selbst. Die Beziehung der drei Verbindungen zu einander scheint ganz einfach zu sein :

$C_{10}H_{16}O$	$C_{10}H_{16}O_4$	$C_{10}H_{14}O_7$
Campher	Camphersäure	Camphresinsäure.

Die Camphresinsäure wäre demnach das Endproduct der Sauerstoffaufnahme, welche in zwei Phasen durch das Zwischenglied der Camphersäure fortschreitet :

$$C_{10}H_{16}O + 3\,O = C_{10}H_{16}O_4$$
$$C_{10}H_{16}O_4 + 4\,O = C_{10}H_{14}O_7 + H_2O.$$

Wenn man übrigens die Oxydation des Camphers in gröfserem Mafsstabe ausführt und ihren Verlauf genauer beobachtet, so überzeugt man sich bald, dafs dabei zweierlei noch übersehen worden ist : 1) die Entstehung der flüssigen Verbindung des Camphers mit Salpetersäure; 2) die Bildung einer in perlglänzenden Schuppen krystallisirenden Säure,

---

*) Kürzlich hat W. Schlebusch (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1870, 591) beobachtet, dafs in den Mutterlaugen von der Bereitung der Camphersäure auch kleine Mengen eines Tetranitrocamphers, kleine mattweifse Krystallkörnchen, sich finden.

**) Diese Annalen CXXVIII, 77.

die in den syrupösen Mutterlaugen sich findet und nach längerer Zeit aus diesen herauskrystallisirt.

I. *Salpetersaurer Campher.*

Die Ausbeute an Camphersäure aus Campher kann bei scheinbar dem gleichen Verfahren eine sehr wechselnde sein; sie beträgt im Maximum 33 bis 36 pC. und ist jedenfalls gröfser, wenn man die Retorte, worin sich die Materialien befinden, mit einem Rückflufskühler versieht, als wenn man diesen wegläfst, gleichwohl aber die verdampfende Salpetersäure wieder ersetzt *).

Natürlich mufste man zunächst annehmen, dafs, wenn ohne Kühlvorrichtung operirt wird, man einen Verlust an Campher selbst erfährt, der flüchtig genug ist, um mit den entweichenden Säuredämpfen theilweise fortgeführt zu werden.

Bringt man nun, um die Gröfse dieses Verlustes kennen zu lernen, an der Retorte einen Ballon an, benutzt zur Oxydation eine Säure von d = 1,37 und erhitzt, so bemerkt man, dafs sich in der Vorlage aufser der grünblau gefärbten condensirten Säure noch eine zweite darauf schwimmende Flüssigkeitsschicht ansammelt. Es ist leicht, von derselben, indem man sie durch einen Scheidetrichter von der Säure trennt, die man wieder in die Retorte zurückgiefst, sehr beträchtliche Mengen zu erhalten (etwa 20 pC. des angewandten Camphers).

Benutzt man, statt den Säureverlust in der Retorte immer gleich durch frische Säure zu decken, vornehmlich nur die blaue abdestillirte Säure aus der Vorlage, so vermehrt sich die Menge dieser zweiten öligen Flüssigkeitsschicht, wäh-

*) Nach einem etwas modificirten Verfahren, welches F. Wreden veröffentlichte, während die vorliegende Abhandlung schon zum Druck abgesendet war, kann man die Ausbeute bis auf 50 pC. erhöhen.

rend sich die Menge der schliefslich erhaltenen Camphersäure vermindert, so dafs diese bis auf 24 pC. vom angewandten Campher sinken kann.

Man überzeugt sich bald, dafs man es hier mit einer bestimmten Verbindung des Camphers mit Salpetersäure zu thun hat, die indessen aufserordentlich zersetzlich ist und unter allen den Umständen Campher liefert, unter welchen das Salpetersäurehydrat Wasser verliert, indem es Verbindungen eingeht *).

Da diese Verbindung weder gewaschen, noch ohne Zersetzung für sich destillirt werden kann, so lassen die sauren Dämpfe, die sich absorbirt darin befinden, sich nicht anders entfernen, als indem man einen Strom trockener Kohlensäure oder Luft durchleitet. Dadurch verliert sie auch die gelbe bis grüne Farbe, die sie bis dahin hatte, erscheint völlig farblos, von campherartigem, etwas säuerlichem Geruch und der Consistenz eines fetten Oeles. Beim Erhitzen in einer Retorte geht Anfangs ein kleiner Theil unverändert über, der gröfsere jedoch wird unter Entwickelung rother Dämpfe zersetzt und es destillirt etwas gefärbter Campher über.

Mit Wasser gesteht das Oel sofort zu einem Brei von Campher **). Eben so wird es schnell zersetzt, wenn Metalle, Metalloxyde, Ammoniak, Anilin, Phenol u. s. w. darauf einwirken; während der Campher abgeschieden wird,

---

*) Die schon vor sehr geraumer Zeit über dieselbe von Brandes, Bouillon-Lagrange und Wenzel gesammelten Beobachtungen hat Gmelin VII, 322 zusammengestellt.

Es ist, da die Verbindung für den Campher sehr charakteristisch ist, wohl nicht überflüssig, bei dieser Gelegenheit auf sie noch einmal etwas ausführlicher zurückzukommen.

**) Entsprechend gereinigt gab er bei der Analyse :

		$C_{10}H_{16}O$
C	79,2	79,0
H	10,5	10,5.

wirkt die Salpetersäure in ihrer Weise auf diese Substanzen, löst, oxydirt, nitrirt sié u. s. w. Starker Alkohol und Aether lösen die Verbindung unverändert. Mit Salzsäuregas gesättigt wird das Oel gelb und man empfindet beim Erwärmen den Geruch des Chlors; in einer verschlossenen Röhre auf 100° erwärmt wird auch in diesem Falle der gröfste Theil des Camphers ausgeschieden, ein kleiner so verändert, dafs die Ausscheidung gelb gefärbt erscheint.

Mit Potasche kann das Oel geschüttelt werden, ohne sich zu verändern. Rauchende Salpetersäure löst es in der Hitze und giebt weiterhin die übrigen Oxydationsproducte des Camphers. Rauchende Schwefelsäure entbindet rothe Dämpfe und das Oel löst sich darin unter starker Erhitzung mit tiefbrauner Farbe. Beim Verdünnen mit Wasser bemerkt man die Abscheidung eines dicklichen braunschwarzen Oeles von pfeffermünzartigem Geruch. Hatte man englische Schwefelsäure angewendet, so entsteht nur eine dunkelbraune Lösung, die mit Wasser verdünnt stark gefärbten Campher fallen läfst. Das Oel vermag auch Campher aufzulösen und verdickt sich damit.

Zur Analyse wurden Substanzen verschiedener Bereitung benutzt, auch solche, die mit concentrirter Salpetersäure umdestillirt, dann mit Potasche getrocknet und durch Kohlensäure und schliefslich durch hindurchgesaugte Luft entfärbt waren.

I. 0,2065 Grm. gaben 0,4405 Kohlensäure und 0,1477 Wasser.
II. 0,2230 Grm. gaben 0,4805 Kohlensäure und 0,1645 Wasser.
III. 0,4796 Grm. gaben 26,2 CC. Stickstoff.

Daraus berechnet sich folgende Formel :

	$2(C_{10}H_{16}O).N_2O_5$	gefunden I.	II.	III.
C	58,25	58,21	58,76	—
H	7,76	7,95	8,19	—
N	6,79	—	—	6,87.

Nach der Gleichung :

$$2\,(C_{10}H_{16}O).N_2O_5 + H_2O = 2\,(C_{10}H_{16}O) + 2\,NHO_3$$

müssen 30,6 pC. Salpetersäurehydrat gebildet werden, bei einem Titrirversuche wurden 31,2 pC. gefunden.

Für den salpetersauren Campher giebt es bis jetzt nur eine analoge Verbindung. Das ist das salpetersaure Zimmtöl oder der salpetersaure Zimmtaldehyd (Dumas und Peligot). Der Zusammensetzung nach gleich (sie ist $2(C_9H_8O).N_2O_5$), ist sie verschieden in ihren äufseren Eigenschaften. Das salpetersaure Zimmtöl, aus einer flüssigen Verbindung hervorgehend, ist fest, krystallinisch; der salpetersaure Campher, aus dem festen Campher gebildet, ist ein Oel. Die Leichtigkeit der Zersetzung theilen beide Verbindungen.

Die Verbindungsfähigkeit des Terpens mit N_2O_3, die zuerst Cahours beobachtet hatte und von N. Bunge (Zeitschrift für Chemie 1870, 579) genauer studirt worden ist, verdient als eine einigermafsen analoge Erscheinung hier noch hervorgehoben zu werden.

Bunge fand für die Verbindung die Formel $C_{10}H_{15}(N_2O_3)$.

II. *Säure aus den Mutterlaugen.*

In den zum Syrup abgedampften Mutterlaugen von der Gewinnung der Camphersäure, die vornehmlich die amorphe Camphresinsäure hätten enthalten sollen, begann nach monatelangem Stehen eine Krystallbildung, welche die Masse Anfangs nur trübte, die allmälig sich aber so vermehrte, dafs sie breiig und schliefslich fast butterartig fest erschien.

Sie wurde nun in dünnen Lagen zwischen Leinwand in einer Schraubenpresse so gut als möglich abgepreſst, in siedendem Wasser gelöst und mit Kohle entfärbt. Diese Art der Reinigung genügte, die Verbindung schon viel krystallisationsfähiger zu machen. Sie erschien bei angemessener Concentration ihrer Lösung bald in Form von feinen perl-

glänzenden Kryställchen wieder, die an den Rändern der Schale besonders leicht zu weichen, knolligen, etwas efflorescirenden Gruppen zusammenwuchsen, bis endlich das Ganze wieder breiartig erstarrte. Die neuerdings von den Mutterlaugen durch Pressen befreite Verbindung wird um so krystallisationsfähiger, je reiner sie ist, und bildet nach zwei bis drei Operationen dieser Art blendend weifse mikroscopische Nadeln, die nur bei sehr langsamem Verdunsten verdünnter Lösungen sich zu kurzen glasglänzenden Säulchen verdicken und sehr löslich in Wasser, Weingeist und Aether sind. Von Benzol und Schwefelkohlenstoff werden sie kaum gelöst. Die wässerige Lösung röthet Lackmus stark und besitzt einen anfänglich etwas ranzigen, hinterher stark sauren Geschmack. Die Säure zersetzt leicht die kohlensauren Salze der Metalle.

Unter den Salzen, die so entstehen, sei gleich hier des basischen Barytsalzes gedacht, weil es vermöge seiner besonders leichten Bildungsweise dazu dienen kann, noch gröfsere Mengen der Säure aus den ersten abgepreſsten Mutterlaugen sowohl, wie auch aus den manchmal gar nicht zum Krystallisiren zu bringenden syrup- oder terpentinartigen Massen von der Oxydation des Camphers darzustellen. Versetzt man nämlich eine mit Ammoniak abgesättigte Lösung der Säure mit Chlorbaryum, so bleibt das Gemisch zunächst völlig klar und unverändert. So wie man es aber erhitzt, trübt es sich, und während die Flüssigkeit siedet, fällt der allergröfste Theil der Säure in Verbindung mit Baryt als unlösliches, sandiges, weifses krystallinisches Pulver heraus, welches man nunmehr mit kaltem Wasser waschen kann. Um aus ihm die Säure wieder abzuscheiden, braucht man dieses Salz nur unter warmem Wasser mit verdünnter Schwefelsäure zu zersetzen, vom schwefelsauren Baryt abzufiltriren und mit Aether auszuschütteln.

Durch diese Reaction kann man sich überzeugen, dafs bei jeder Oxydation des Camphers mit Salpetersäure in den dicken Mutterlaugen von der Camphersäure, sie mögen krystallisiren oder nicht, diese Säure vorhanden ist. Weder die Camphersäure noch auch die Isopimelinsäure (das Zersetzungsproduct der Camphersäure mit schmelzendem Kali) geben in solcher Weise unlösliche Barytsalze. Es giebt diese bisher unbekannte Säure keine auffälligen Reactionen, wenn man sie mit den Lösungen von Metallsalzen in der Kälte versetzt. Nur Bleisalze geben weifse Fällungen.

Sie reducirt beim Erwärmen weder salpetersaures Silber noch eine Trommer'sche Kupferlösung. Versetzt man eine Säurelösung mit essigsaurem Kupferoxyd und erwärmt die Anfangs klare Lösung, so scheidet sich ein copiöser Niederschlag der lichtgrünen Kupferverbindung aus, der beim Abkühlen der Flüssigkeit sich vollständig wieder löst.

Der Schmelzpunkt der Säure ist schwer genau anzugeben, weil sie Anfangs ihr Krystallwasser verliert. Die beginnende Verflüssigung tritt bei 110° C. ein. Verjagt man das Wasser völlig, so erstarrt der Rest beim Auskühlen krystallinisch, und diese wasserfreie Säure zeigt hierauf den Schmelzpunkt von 115° C. Etwas über ihren Schmelzpunkt erwärmt erstarrt sie zunächst glasig-rissig, bald aber bilden sich in der durchsichtigen Masse Krystalle, die sie endlich undurchsichtig weifs erscheinen lassen. Noch weiter erhitzt verflüchtigt sie sich unter Verbreitung saurer Dämpfe. Sie läfst sich mit Hinterlassung eines nur unbedeutenden Rückstandes destilliren. Anfangs entweicht das Wasser, später geht die Säure als ein farbloses, bald erstarrendes Oel über.

Ihre Zusammensetzung wurde nach der Analyse mehrerer Partieen verschiedener Bereitung und einiger ihrer Salze festgestellt. Die lufttrockene Säure verliert bei 100° C. nur Spuren hygroscopischer Feuchtigkeit.

Bei ihrem Schmelzpunkt jedoch verliert sie einen constanten Betrag von Wasser.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten :

Bei 100° C. getrocknete Substanz :

I. 0,3212 Grm. gaben 0,5865 Kohlensäure und 0,1866 Wasser.
II. 0,3262 Grm. gaben 0,5925 Kohlensäure und 0,1889 Wasser.
III. 0,3148 Grm. gaben 0,5696 Kohlensäure und 0,1796 Wasser.

In 100 Theilen :

	I.	II.	III.
C	49,79	49,51	49,34
H	6,45	6,43	6,34.

Geschmolzene Säure :

I. 0,3433 Grm. gaben 0,6792 Kohlensäure und 0,1854 Wasser.

Destillirte Säure :

II. 0,1801 Grm. gaben 0,3582 Kohlensäure und 0,0930 Wasser.

In 100 Theilen :

	I.	II.
C	53,96	54,24
H	6,00	5,74.

Hierauf lassen sich folgende Formeln rechnen, die in Uebereinstimmung mit den gleich zu beschreibenden Salzen stehen.

	Bei 100° C. getrocknet	*Geschmolzen oder destillirt.*
	$C_9H_{14}O_6$	$C_9H_{12}O_5$
C	49,54	54,00
H	6,42	6,00.

Beim Erhitzen der lufttrockenen Säure auf 130° C. verloren :

I. 0,3781 Grm. 0,0317 Wasser.
II. 0,8910 Grm. 0,0771 Wasser.

	berechnet	gefunden	
	$C_9H_{12}O_5 + H_2O$	I.	II.
H_2O	8,25	8,34	8,65.

Zweibasische Salze.

Ammonsalz. — Wawellitartige Krystalle, die sich aus einer sehr concentrirten, mit Ammoniak abgesättigten Lösung der Säure bilden. Sie verlieren schon bei 100° Ammoniak und Wasser. Die Analyse bezieht sich auf im Vacuum getrocknete Substanz.

0,2672 Grm. gaben 0,4122 Kohlensäure und 0,1957 Wasser.

In 100 Theilen :

	$C_9H_{10}(NH_4)_2O_5 + H_2O$	gefunden
C	42,85	42,08
H	7,93	8,13.

Barytsalz. — Durch Absättigen mit kohlensaurem Baryt. Trocknet unter der Luftpumpe zu einer krystallinischen Masse ein.

0,3235 Grm. bei 170° getrocknet gaben 0,2220 schwefelsauren Baryt.

	$C_9H_{10}Ba_2O_5$	gefunden
Ba	40,89	40,96.

Zinksalz. — Dargestellt wie das Barytsalz. Es ist sehr viel löslicher als das Barytsalz und krystallisirt erst aus den bis zum dünnen Syrup eingedampften Laugen. Kleine büschelförmig gruppirte kurze Nadeln, die durch Weingeist porcellananartig undurchsichtig werden.

I. 0,4335 Grm. bei 178° getrocknet gaben 0,1250 Zinkoxyd.
II. 0,3050 Grm. bei 200° getrocknet gaben 0,0900 Zinkoxyd.

		gefunden	
	$C_9H_{10}Zn_2O_5 + H_2O$	I.	II.
Zn	23,18	23,10	23,67.

Die letzten Antheile Wasser entweichen erst bei einer Temperatur, bei der das Salz sich zu zersetzen beginnt.

Dreibasische Salze.

Kalksalz. — Erhalten durch Absättigen einer siedenden Säurelösung mit kohlensaurem Kalk. Das Filtrat setzt beim

Erkalten nadelförmige Krystalle an, die nicht allzu löslich in kaltem Wasser sind.

0,3388 Grm. bei 100° getrocknet gaben 0,3637 Kohlensäure, 0,1445 Wasser und 0,1754 kohlensauren Kalk.

	$C_9H_9Ca_2O_5 + 2H_2O$	gefunden
C	36,85	36,29
H	4,43	4,73
Ca	20,47	20,72.

I. 0,3592 Grm. bei 320° getrocknet gaben 0,5163 CO_2 und 0,1269 H_2O.

II. 0,4004 Grm. bei 320° getrocknet gaben 0,1249 Aetzkalk.

		gefunden	
	$C_9H_9Ca_2O_5$	I.	II.
C	40,45	39,96	—
H	3,44	4,01	—
Ca	22,47	—	22,28.

Kupfersalz. — Es ist schon erwähnt, dafs dieses Salz sich beim Erhitzen der Säurelösung mit essigsaurem Kupferoxyd als lichtgrünes Pulver ausscheidet. Es hat die Eigenthümlichkeit, sich in der erkalteten Flüssigkeit wieder völlig aufzulösen; man mufs daher nach seiner Bildung sofort filtriren. Mit heifsem Wasser läfst es sich ohne viel Verlust auswaschen.

Ein zweites Salz entsteht, wenn die von dem ersten abfiltrirte Flüssigkeit concentrirt wird. Es scheidet sich dann bei einigem Stehen derselben als bläulichgrüner krystallinischer Schlamm ab. Es ist etwas dunkler von Farbe als die früher beschriebene Verbindung, nach dem Trocknen pulverförmig, und enthält, wie die Analyse zeigte, andere Krystallwassermengen, als diese.

a) Lichtgrüne Verbindung.

I. 0,3518 Grm. bei 145° getrocknet gaben 0,4260 Kohlensäure, 0,1370 Wasser und 0,1261 Kupferoxyd.

II. 0,5897 Grm. bei 145° getrocknet gaben 0,2092 Kupferoxyd.

		gefunden	
$C_9H_9Cu_3O_5 + 2H_2O$		I.	II.
C	32,92	33,03	—
H	3,96	4,32	—
Cu	28,99	28,60	29,15.

b) Dunkelgrüne Verbindung.

0,3786 Grm. bei 150° getrocknet gaben 0,3786 Kohlensäure, 0,1145 Wasser und 0,1115 Kupferoxyd.

$C_9H_9Cu_3O_5 + H_2O$		gefunden
C	34,82	34,37
H	3,55	4,22
Cu	30,67	30,30.

Barytsalz. — Von seiner Darstellungsweise war schon oben die Rede. Bei der Bereitung zum Behufe der Analyse müssen die Operationen möglichst schnell ausgeführt werden, um es nicht mit kohlensaurem Baryt zu verunreinigen. Ist es gleich fast unlöslich in siedendem Wasser, so ist es doch etwas löslich in Chlorammonium, das sich bei seiner Bereitung aus dem Ammonsalz und Chlorbaryum bildet, und daher kann man eine gegebene Säuremenge nicht ganz quantitativ in das Salz verwandeln. Es ist nach dem Trocknen ein weifses krystallinisches, ziemlich schweres Pulver.

I. 0,3442 Grm. bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,3216 Kohlensäure und 0,0824 Wasser.

II. 0,3529 Grm. bei 100° getrocknet gaben 0,2925 schwefelsauren Baryt.

III. 0,4607 Grm. bei 100° getrocknet gaben 0,3807 schwefelsauren Baryt.

		gefunden		
$C_9H_9Ba_3O_5 + H_2O$		I.	II.	III.
C	25,68	25,49	—	—
H	2,61	2,66	—	—
Ba	48,87	—	48,74	48,60.

0,4607 Grm. bei 100° getrocknete Substanz verloren bei 185° 0,0204 Wasser und blieb das Gewicht, bis 265° erhitzt, constant.

$C_9H_9Ba_3O_5 + H_2O$		gefunden
H_2O	4,25	4,42.

Silbersalz. — Eine Lösung des Ammonsalzes giebt auf Zusatz von salpetersaurem Silber einen weifsen flockigen Niederschlag dieses Salzes, welches so löslich ist, dafs es in verdünnten Lösungen gar nicht entsteht. Man kann es auch durch Absättigen der Säurelösung mit Silberoxyd in der Hitze erhalten, wonach es aus dem Filtrate beim Erkalten herausfällt.

Die nur ungefähr für das dreibasische Salz stimmenden Zahlen, die ich bei der Analyse erhielt, mufs ich dem Umstande zuschreiben, dafs sich das Salz beim Auswaschen zersetzt. Es ist zwar ziemlich lichtbeständig, färbt sich aber beim Trocknen in höherer Temperatur bedeutend. Die Salze der Alkalien sind so löslich, dafs sie kaum in einem für die Analyse brauchbaren Zustand erhalten werden können.

Das *Bleisalz*, durch neutrales essigsaures Bleioxyd in der Lösung der Säure erzeugt, ist ein gallertartiger Niederschlag, der sich beim Auswaschen zum Theil zu zersetzen scheint, der auch nicht ganz unlöslich in Wasser ist.

Aethylverbindung. — Das gewöhnliche Verfahren Aetherverbindungen darzustellen, liefert auch den Aether der Säure ziemlich leicht. Eine mit salzsaurem Gas gesättigte alkoholische Lösung derselben läfst ihn beim Versetzen mit Wasser zum gröfsten Theil als ein schweres Oel fallen. Ein anderer Theil ist indefs noch in der wässerigen Flüssigkeit gelöst, und kann, will man ihn gewinnen, mit Aether ausgezogen werden. Das Oel wurde nach dem Waschen (was nicht ohne Verlust allzulange fortgesetzt werden darf) durch Erhitzen in einer Retorte bis auf 200° von dem gröfsten Theile der Feuchtigkeit befreit und dann bei gewechselter Vorlage destillirt. Die erste Partie, noch Wasser und Spuren von Alkohol enthaltend, wurde entfernt; die Hauptmenge ging zwischen 302 und 309° über und diese wurde noch einmal rectificirt. Die reine Verbindung hatte den Siedepunkt von

302°, und stellte ein farbloses Oel von einem etwas an den Aether der Bernsteinsäure erinnernden Geruch dar.

I. 0,3347 Grm. gaben 0,7014 Kohlensäure und 0,2076 Wasser.
II. 0,3870 Grm. gaben 0,8123 Kohlensäure und 0,2483 Wasser.

		gefunden	
	$C_9H_{11}(C_2H_5)O_5$	I.	II.
C	57,89	57,50	57,24
H	7,01	6,89	7,12.

Unterwirft man ein Gemisch des Kalksalzes der Säure mit Aetzkalk der trockenen Destillation, so erhält man ein dünnflüssiges, noch ziemlich gefärbtes Oel, das einen den Destillationsproducten des buttersauren Kalkes ähnlichen Geruch besitzt. Nach mehrmaliger Rectification erschien es wasserhell und destillirte vollständig zwischen 110 und 115° über. Die Analyse gab Zahlen, welche sich am Meisten der Formel $C_7H_{12}O$ nähern; eine Formel, für welche überdiefs die gefundene Dampfdichte und die unter diesen Umständen wahrscheinlichste Reaction

$$C_9H_{12}O_5 = C_7H_{12}O + 2\,CO_2$$

spricht.

0,4400 Grm. gaben 1,1955 Kohlensäure und 0,4407 Wasser.

	$C_7H_{12}O$	gefunden
C	75,00	74,10
H	10,71	11,06.

Die Dampfdichte in der Barometerleere bestimmt ergab 3,69 und 3,74; für die gegebene Formel berechnet sich 3,86.

Die Verbindung hat offenbar die Natur eines Ketons. Weitere Versuche konnte ich indefs aus Mangel an Material nicht mit ihr anstellen.

Die Untersuchung der beschriebenen Salze beweist also, dafs die empirische Formel der Säure $C_9H_{12}O_5$ ist. Ihr Kohlenstoffgehalt ist demnach derselbe wie der des aus der

Camphersäure erhaltenen Phorons, und ich schlage darum für ihre Benennung den Namen „*Camphoronsäure*“ vor.

Die Camphoronsäure gestattet den Austausch von drei Wasserstoffatomen gegen Metalle. Sie ist also jedenfalls dreiatomig. Später mitzutheilende Betrachtungen werden übrigens darthun, dafs sie nur eine zweibasische Säure ist.

Erhitzt man Camphoronsäure mit dem dreifachen Gewicht Aetzkali bis zur Entwickelung von Wasserstoffgas, so hat man sie völlig zersetzt. Gleich beim Absättigen der Lösung der Schmelze mit verdünnter Schwefelsäure empfindet man einen starken Fettsäuregeruch, und wenn man die angesäuerte Flüssigkeit destillirt, das Destillat mit Ammoniak absättigt, eindampft und mit einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Silber versetzt, so erhält man einen krystallinischen Brei eines Silbersalzes, das mit kaltem Wasser gewaschen und zwischen Papier abgepreſst wurde. Es färbt sich am Lichte, erhält bei 100° ein constantes Gewicht und erwies sich als reines buttersaures Silber.

	$C_4H_7AgO_2$	gefunden
C	24,62	24,52
H	3,58	3,60
Ag	55,38	55,41.

Die Buttersäure ist das einzige charakteristische Product dieser Zersetzung (neben Kohlensäure). Auch die Menge, in der sie gebildet wird, spricht dafür, dafs die Camphoronsäure glatt nach der Gleichung :

$$C_9H_{12}O_5 + H_2 + H_2O = 2\,C_4H_8O_2 + CO_2$$

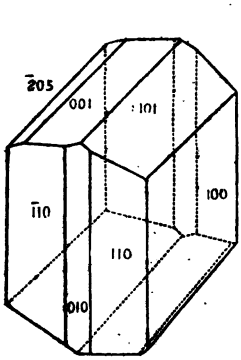
zerfällt.

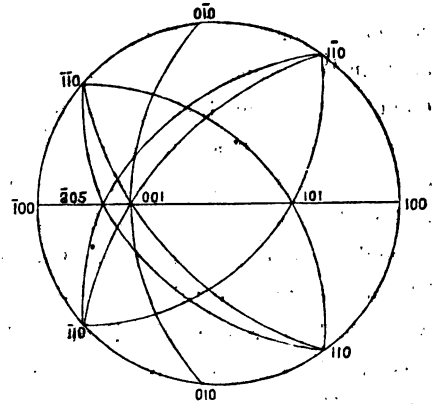
Schüttelt man die angesäuerte Lösung der Schmelze statt sie zu destilliren mit Aether aus, so erhält man nach dem Abdestilliren des letzteren eine genügende Menge der freien Säure, um auch ihren Siedepunkt bestimmen zu können. Er wurde zwischen 155 und 160° gefunden.

Oxycamphoronsäure, $C_9H_{12}O_6$.

Schliefst man ein Molecul der lufttrockenen Camphoronsäure ($C_9H_{12}O_5 + H_2O$) mit zwei Atomen Brom in einer Röhre ein und erhitzt auf 130°, so findet man, dafs nach längstens zwei Stunden das Brom verschwunden und der Röhreninhalt sich in einen gelben Syrup verwandelt hat. Beim Oeffnen der Röhre entweicht mit grofser Heftigkeit Bromwasserstoff. Behandelt man die gebildete Masse mit warmem Wasser, so löst sie sich zum gröfsten Theil. Nur ein ganz kleiner Rest bleibt als schweres gelbliches, beim Erkalten harzartig werdendes Oel von scharfem Geruch zurück. Davon abfiltrirt giebt die nunmehr fast wasserklare Lösung auf dem Wasserbade concentrirt sehr bald eine reichliche Krystallisation ziemlich voluminöser glasglänzender Krystalle von sehr rein ausgebildeten Formen. Diese erste rohe Krystallisation, meistens etwas gelblich gefärbt, wird beim Liegen an der Luft in Folge eines kleinen Gehaltes von einem Nebenbestandtheil röthlich, verliert aber diese Farbe wieder beim Lösen in Wasser und der Behandlung mit Kohle, die auch die ziemlich gefärbten Mutterlaugen entfärbt, aus denen noch fast bis zum letzten Tropfen weitere Mengen der neuen Verbindung erhalten werden können. Von ausgezeichneter Schönheit und Gröfse werden die Krystalle, wenn man die Lösungen der entfärbten Säure über Schwefelsäure langsam verdunsten läfst. Es entstehen so meistens einzelne prächtig ausgebildete Krystallindividuen, deren Kantenlänge oft acht bis zehn Linien beträgt. Die Verbindung ist bromfrei.

Herr Prof. Ditscheiner hatte die Güte, die krystallographischen Messungen auszuführen und theilte mir darüber Folgendes mit :





„Krystallform : schiefprismatisch.

$a : b : c = 1{,}49418 : 1 : 0{,}98075.$

$ac = 86°50'.$

Beobachtete Flächen 100 . 001 . 101 . 110 . 010 . $\bar{2}05$.

	beobachtet	berechnet
110 . $\bar{1}10$ =	67°40'*	—
100 . 110 =	56°9'	56°10'
100 . 001 =	93°10'*	—
$\bar{1}00$. 001 =	86°54'	86°50'
001 . 101 =	34°13'	—
110 . 001 =	92°0'	91°46'
$\bar{1}10$. 001 =	88°6'	88°14'
100 . 101 =	58°50'	58°57'
110 . 101 =	—	73°10'
$\bar{1}10$. 101 =	—	106°50'
110 . 010 =	33°59'	33°50'
100 . $\bar{2}05$ =	107°31'	107°39'
$\bar{1}00$. $\bar{2}05$ =	—	72°21'
$\bar{2}05$. $\bar{1}10$ =	80°29'	80°17'
$\bar{2}05$. $\bar{1}10$ =	99°40'	99°43'.

„Die Symmetrieebene ac ist die Ebene der optischen Axen. Eine Platte parallel 100 geschnitten zeigt eine optische Axe, die nahezu senkrecht auf 100 steht."

Die Oxycamphoronsäure besitzt einen rein und angenehm sauren Geschmack. Sie ist nicht nur in Wasser, sondern auch in Weingeist und Aether leicht löslich, so dafs man sie einer wässerigen Lösung durch Schütteln mit Aether vollständig entziehen kann. Sie enthält Krystallwasser, welches bei 100° vollständig entweicht. Dabei wird sie matt porcellanartig; sie beginnt nach dem Entwässern bei 210° zu schmelzen und erstarrt beim Auskühlen krystallinisch. Sie ist unverändert destillirbar. Die Analysen wiesen für die wasserhaltige Säure die Formel $C_9H_{12}O_6 + H_2O$, für die wasserfreie $C_9H_{12}O_6$ aus. Sie enthält also nur ein Atom Sauerstoff mehr als die Camphoronsäure und ihre Bildung ist demnach nach dem Schema

$$C_9H_{12}O_5 + H_2O + 2\,Br = C_9H_{12}O_6 + 2\,BrH$$

erfolgt.

Es wurden folgende Zahlen erhalten :

I. 0,4269 Grm. lufttrockene Substanz gaben 0,7146 Kohlensäure und 0,2299 Wasser.

II. 0,2575 Grm. verloren bei 100° 0,0217 Wasser.

III. 0,2354 Grm. bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,4323 Kohlensäure nnd 0,1215 Wasser.

IV. 0,3267 Grm. destillirte Säure gaben 0,5865 Kohlensäure und 0,1669 Wasser.

V. 0,3192 Grm. destillirte Säure gaben 0,5819 Kohlensäure und 0,1668 Wasser.

	$C_9H_{12}O_6 + H_2O$	gefunden I.	gefunden II.
C	46,15	45,95	—
H	5,98	5,97	—
H_2O	8,33	—	8,43.

	$C_9H_{12}O_6$	gefunden III.	gefunden IV.	gefunden V.
C	50,00	50,09	49,79	49,71
H	5,56	5,73	5,67	5,80

Die Oxycamphoronsäure ist nach Art der Pflanzensäuren eine starke Säure, zersetzt mit Leichtigkeit die kohlensauren

Salze der verschiedenen Basen und giebt eine Reihe nur zum Theile krystallisirender Verbindungen, nach welchen anzunehmen ist, dafs sie die Natur einer zweibasischen und dreiatomigen Säure besitzt. Sie wird eben so wenig wie die vorige Säure von Metallsalzen, mit Ausnahme des basisch-essigsauren Blei's, direct gefällt. Sie zeigt auch nicht das Verhalten jener gegen eine Lösung von essigsaurem Kupferoxyd; dagegen entsteht in derselben Weise, wie dort, ein nur zweibasisches Barytsalz, wenn man die mit Ammoniak abgesättigte Lösung mit Chlorbaryum erhitzt. Ein entsprechendes Kalksalz kann in dieser Art nicht erhalten werden. Nur im Bleisalz erscheinen H_3 durch Pb_3 vertreten.

Kalisalze. — *a)* Das saure Salz. Es entsteht so, dafs man die Hälfte einer gegebenen Menge von Säurelösung mit kohlensaurem Kali genau absättigt und die andere unabgesättigte Hälfte zumischt. Bei passender Concentration entstehen kleine glänzende Krystalle, die leicht umkrystallisirt werden können.

0,3003 Grm. gaben bei 100° 0,0209 Wasser ab und lieferten danach 0,0960 schwefelsaures Kali.

	$C_9H_{11}KO_6 + H_2O$	gefunden
K	15,39	15,43
H_2O	6,62	6,90.

b) Das neutrale Salz. Durch totale Absättigung erhalten, trocknet unter der Luftpumpe zu einer gummiartigen sehr hygroscopischen Masse ein.

1,5250 Grm. bei 130° getrocknet gaben 0,9077 schwefelsaures Kali.

	$C_9H_{10}K_2O_6$	gefunden
K	26,71	26,72.

Kalksalz. — Durch Absättigen mit kohlensaurem Kalk erhalten. Die Lösung trocknet im Vacuum rissig ein. Die Masse erbröckelt dann zu glasartigen Stücken, die zerrieben ein kreideweifses, nicht sehr hygroscopisches Pulver geben.

0,4291 Grm. bei 220° getrocknet gaben 0,0975 Aetzkalk.

	$C_9H_{10}Ca_2O_6$	gefunden
Ca	15,75	15,71.

Barytsalz. — Nach der vorhin angegebenen Darstellungsweise bildet es perlmutterglänzende Blättchen.

I. 0,2078 Grm. bei 100° getrocknet gaben 0,2038 Kohlensäure und 0,0604 Wasser nebst 0,1107 kohlensaurem Baryt.

II. 0,1798 Grm. gaben 0,1128 schwefelsauren Baryt.

III. 0,1576 Grm. gaben bei 270° 0,0079 Wasser ab.

		gefunden		
$C_9H_{10}Ba_2O_6 + H_2O$		I.	II.	III.
C	29,27	29,73	—	—
H	3,25	3,23	—	—
Ba	37,13	37,05	36,72	—
H_2O	4,87	—	—	5,01.

Bleisalz — Es ist ein weifser Niederschlag, den basisch-essigsaures Bleioxyd in den Lösungen der Säure erzeugt. Für die Analyse wurde er bei 120° getrocknet.

I. 0,3823 Grm. gaben 0,2750 Kohlensäure und 0,0656 Wasser.

II. 1,2071 Grm. gaben 1,0191 schwefelsaures Bleioxyd.

III. 0,9677 Grm. gaben 0,8160 schwefelsaures Bleioxyd.

		gefunden		
$C_9H_8Pb_2O_6 + H_2O$		I.	II.	III.
C	19,94	19,61	—	—
H	2,03	1,91	—	—
Pb	57,34	—	57,67	57,59.

Silbersalz. — Es fällt in der Form weifser Flocken heraus, wenn eine mit Ammoniak abgesättigte Lösung der Säure mit salpetersaurem Silber versetzt wird. Das Salz ist in Wasser ziemlich löslich und scheint sich beim Auswaschen und Trocknen, wobei es sich stark färbt, etwas zu zersetzen. Die Menge des gefundenen Silbers differirte um 1 pC. von derjenigen, welche die Formel $C_9H_{10}Ag_2O_6$ verlangt.

Trotz vielfach abgeänderter Versuche wollte es nicht gelingen, aus der Oxycamphoronsäure noch andere dreibasische Salze darzustellen, wie sie die Camphoronsäure so

leicht liefert. In einer späteren Abhandlung soll versucht werden, die Constitution und das Verhältnifs dieser beiden Säuren zu einander zu erklären. Für diefsmal sei nur die Beziehung angedeutet, welche zwischen der Camphoronsäure und der Uvitinsäure zu bestehen scheint, welche letztere Weyl bei der Oxydation seines, aus dem Campher durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure erhaltenen Kohlenwasserstoffs $C_{10}H_{18}$ gefunden hat *).

$$\underset{\text{Uvitinsäure (Mesidinsäure)}}{C_9H_8O_4} + H_2 + H_2O = \underset{\text{Camphoronsäure}}{C_9H_{12}O_5}.$$

Die Oxycamphoronsäure entsteht nur aus der krystallwasserhaltigen Camphoronsäure. Die durch Erhitzen auf 130° oder durch Destillation von diesem Wasserantheil befreite Säure verwandelt sich mit Brom in einer Röhre auf 100° erhitzt zwar in einen braunen Syrup, der jedoch in warmem Wasser gelöst und abgedampft unter Entweichen des Broms wieder die frühere Camphoronsäure liefert. Selbst bei einer Temperatur von 135° konnte kein Substitutionsproduct der Camphoronsäure mit Brom erzielt werden. Der gröfste Theil der Säure wird als solcher wieder erhalten und nur ein kleiner hatte sich in eine schwarzbraune harzige Masse umgesetzt, die offenbar das Product einer weitergegangenen Zersetzung war. Bringt man vor dem Erhitzen etwas Wasser hinzu, so bildet sich wie früher die Oxycamphoronsäure. Auch die Oxycamphoronsäure giebt bei einer weiteren Behandlung mit Brom in zugeschmolzenen Röhren keine bromirte Verbindung. Jeder Ueberschufs des Broms, der bei ihrer Darstellung aus der Camphoronsäure angewendet wird, bleibt aufser Wirkung, selbst wenn man bis auf 150° erhitzt.

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1868, 97.

Mit schmelzendem Aetzkali zersetzt sich die Oxycamphoronsäure wie die Camphoronsäure. Beide Säuren werden von Salpetersäure sehr wenig angegriffen; selbst nach stundenlangem Kochen kann man sie fast unverändert wieder erhalten. Eben so erfolglos erweist sich der Versuch, die Säuren mit übermangansaurem Kali höher zu oxydiren.

Aus der Behandlung mit Natriumamalgam gehen gleichfalls beide Säuren unverändert wieder hervor.

Ueber die Entstehung der Camphoronsäure habe ich mir vollständige Gewifsheit verschafft. Sie ist ein Oxydationsproduct der Camphersäure und bildet sich immer, wenn diese mit Salpetersäure so lange gekocht wird, bis beim Auskühlen keine Camphersäure mehr auskrystallisirt. Beim Eindampfen der Flüssigkeit erhält man stets einen sauren Syrup, der alle Eigenschaften der Schwanert'schen Camphresinsäure besitzt. Es ist sehr leicht, die Camphoronsäure durch das Barytsalz aus dieser amorphen Masse zu isoliren. Die Existenz der Camphresinsäure wurde durch dieses Verhalten der Camphersäure schon sehr zweifelhaft.

In der That gelang es auch, alle jene Säuren, die nach Schwanert hätten reine Camphresinsäure sein sollen, in Camphoronsäure und Camphersäure zu zerlegen. Die Trennung der Camphoronsäure aus solchen Gemischen ist bei der ersten Operation (Erhitzen der mit Ammoniak abgesättigten Säurelösung mit Chlorbaryum) nicht ganz quantitativ, da, wie schon erwähnt, das Barytsalz der Camphoronsäure in dem sich gleichzeitig bildenden Chlorammonium ziemlich löslich ist. Säuert man die von dem Barytsalz abgelaufene Flüssigkeit mit Schwefelsäure an, filtrirt und schüttelt mit Aether aus, so hinterläfst derselbe beim Verdunsten einen syrupösen camphresinsäureartigen Rückstand, der manchmal schon bei

längerem Stehen, meistens aber erst nach dem Verdünnen mit etwas Wasser Krystalle von Camphersäure ansetzt.

Wiederholt man mit den Mutterlaugen die Behandlung mit Ammoniak und Chlorbaryum, so erhält man wieder neue Mengen von camphoronsaurem Baryt.

Daraus erklärt sich auch, dafs Schwanert's Camphresinsäure bei der trockenen Destillation stets Camphersäureanhydrid lieferte. Schwanert nimmt vielleicht selbst Veranlassung, mit Berücksichtigung dieser Erfahrungen die Untersuchung seiner Pyro- und Metacamphresinsäure wieder aufzunehmen.

Dafs die krystallisirte Säure von Blumenau *) ebenfalls nur ein Gemisch war, in welchem sich Camphoronsäure befand, scheint kaum zweifelhaft.

Die Camphoronsäure und die Oxycamphoronsäure schalten sich in die Reihe der Campherabkömmlinge mit 9 Atomen Kohlenstoff in folgender Weise ein :

C_9H_{18} (aus Camphersäure und Jodwasserstoff) **).
C_9H_{16} Campholen.
C_9H_{16} (aus Campher und Jodwasserstoff) ***).
$C_9H_{14}O$ Phoron.
$C_9H_{14}O$ Camphren.
C_9H_{12} (aus Camphren und Phosphorsäureanhydrid) †).
$C_9H_{12}O_5$ Camphoronsäure.
$C_9H_{12}O_6$ Oxycamphoronsäure.
$C_9H_8O_4$ Camphrensäure.
$C_9H_8O_4$ Uvitinsäure.

---

*) Vgl. Schwanert, diese Annalen CXXVIII, 103.

**) Weyl, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1868, 94.

***) Weyl, ebendaselbst.

†) Schwanert, diese Annalen CXXXIII, 305.

Demnächst gedenke ich die für das Verständnifs des Camphers so wichtige Camphinsäure Berthelot's näher zu untersuchen, als bisher geschehen ist.

Wien, Laboratorium des Prof. Hlasiwetz.

Ueber die Proteïnstoffe;

von *H. Hlasiwetz* und *J. Habermann.*

Erste Abhandlung.

Mit Mulder's bekannter grofser und wichtiger Arbeit über die Proteïnstoffe (1837) begann eine Reihe von Untersuchungen, die uns zahlreiche Zersetzungs- und Umwandlungsproducte derselben kennen gelehrt haben.

Die meisten generellen Methoden der Spaltung Oxydation, Substitution u. s. w. sind an ihnen versucht worden, und die Producte dieser Verfahrungsweisen, zusammengehalten mit denen, welche aus der trockenen Destillation und der freiwilligen Zersetzung durch die Gährung hervorgingen, waren fast durchweg Verbindungen gewöhnlicher Art, über deren Natur und Stellung im System schon lange kein Zweifel mehr obwaltet : niedere Fettsäuren, Amide, Aminsäuren, sauerstofffreie Basen und dergleichen.

Jedermann kennt den Antheil, den in erster Reihe v. Liebig und seine Schüler weiterhin an diesen Untersuchungen hatten, Jedermann weifs, in welch' genialer Weise er die Resultate derselben zu Schlüssen auf das Pflanzen- und Thierleben verwerthete, wie er damit den Grund zu einer chemischen Physiologie legte, an der seither emsig weitergebaut wurde.

Die ganze neuere Lehre von der Ernährung und Assimilation, von dem Stoffwechsel überhaupt, ruht auf unseren Kenntnissen von den Proteïnstoffen, Kohlehydraten und jenen ihrer Abkömmlinge, die wir aus ihnen entstehen sehen, oder deren Entstehung wir auch ohne experimentellen Beweis aus ihnen annehmen zu dürfen glauben.

Und wenn diese Kenntnisse noch bedeutende Lücken zeigen, wenn gerade in der so wichtigen Frage, welches das Material für die Athmung und die Wärmeerzeugung, welches für den Ersatz des Abgenützten und Umgesetzten im Organismus dient, die Ansichten noch nicht ganz geeinigt sind; so liegt das gewifs grofsentheils an der, doch noch sehr unvollkommenen Kenntnifs von der inneren Natur dieser Verbindungen, die in ihrem ganzen Wesen so aufserordentliche Verschiedenheiten von den übrigen zahllosen chemischen Verbindungen zeigen, dafs sie trotz der vielen Zersetzungsproducte, in die wir sie zerfällen können, noch immer die gröfsten Räthsel geblieben sind, die uns zu lösen vorliegen. Nicht nur sind sie das bezüglich ihrer Verwendung in den Organismen, sondern auch bezüglich ihrer Entstehung in diesen, und während wir nachgerade in den synthetischen Arbeiten der neuesten Zeit, eine Menge der wichtigsten Anhaltspunkte haben, uns über den Aufbau und die Bildung der Pflanzensäuren, der Fette, der sogenannten ätherischen Oele, ja selbst der Zuckerarten ein Urtheil zu bilden, sind wir über die Entstehung dieser stickstoffhaltigen Körper noch fast völlig rathlos. Nicht einmal wissen wir gewifs, ob sie primär entstehen können, oder ob ihrer Bildung die anderer Verbindungen vorausgehen mufs, und welcher.

Und doch gewähren, so scheint es, die bei gewissen Einwirkungen constant auftretenden Zersetzungsproducte ziemlich bestimmte Andeutungen über die Natur der an der Bildung der Proteïnstoffe betheiligten Verbindungen, Andeutungen,

die es wahrscheinlich machen, dafs sie auf die vorausgehende oder mindestens gleichzeitige Entstehung einiger anderer angewiesen sind.

Und diese anderen sind offenbar nur die Kohlehydrate.

Beide Körpergruppen, Kohlehydrate und Proteïnstoffe, umschliefsen eine Anzahl unter einander isomerer und polymerer Substanzen.

Einige derselben sind löslich und nicht organisirt, einige derselben sind unlöslich und organisirt.

Den löslichen (Dextrin, Eiweifs u. s. w.) wohnt eine, wie man in Ermangelung eines besseren Ausdrucks sagen kann, virtuelle Plasticität oder Organisationsfähigkeit inne, die in dem Spiel vitaler Processe zur Erscheinung kommt. Die organisirten unlöslichen (Cellulose, thierisches Zellgewebe, Hornsubstanz u. s. w.) entstehen, wie man annehmen mufs, aus den löslichen nicht organisirten. Dabei scheint sich das Molecul dieser Körper zu verdichten.

Die intermediäre Modification dieser Zustände scheint das Protoplasma, die werdende rudimentäre Zelle zu sein.

Alles weist darauf hin, dafs ein bestimmtes Abhängigkeitsverhältnifs dieser beiden Körpergruppen besteht, dafs die Proteïnstoffe nicht verstanden werden können, wenn man nicht die Verhältnisse der Kohlehydrate mit in Rechnung bringt. Unter der Annahme aber, die Kohlehydrate seien das Primäre und die Proteïnstoffe Derivate dieser, bieten sich eine Reihe nicht zu verkennender Parallelen.

Es sei erlaubt, in diesem Sinn einiges Bekannte übersichtlich zusammenzustellen.

Schon die *äufsere Beschaffenheit* beider Arten von Verbindungen bietet Analogieen. Sie ist am Aehnlichsten zwischen den Schleime bildenden Kohlehydraten und den thierischen Schleimen.

Eingetrocknetes Eiweifs, löslich gemachtes und dann getrocknetes Fibrin und Caseïn gleicht dem Gummi und Dextrin. Kohlehydrate organisiren sich zu einzelnen unzusammenhängenden Gebilden in den Stärkearten, die Proteïnkörper in den verschiedenen Arten von Blutzellen.

Dem Protoplasma der Pflanzen entspricht die Granulose der Thiere, der pflanzlichen Cellulose das thierische Zellgewebe, der in Schalen und Kernen verdichteten Cellulose die Hornsubstanz, den krystallisirten Proteïnkörpern der Pflanzen *) das Hämatokrystallin der Thiere.

Die Erscheinung des *Quellens* ohne Lösung mancher Proteïnstoffe (Fibrin, Caseïn . . .) scheint im Zusammenhange mit derselben Erscheinung bei einigen Varietäten der Gummiarten (Bassorin, Tragant . . .) zu stehen.

Die *Löslichkeit* mancher Gummiarten ist bedingt durch kleine Mengen alkalischer Basen; sie werden aus ihren Lösungen gefällt durch Zusatz von Säuren.

Auch das Eiweifs verdankt, wenn es löslich ist, diese Lösung vornehmlich kleinen Mengen alkalischer Verbindungen. Lösliches Serumalbumin läfst sich frei von Alkalien oder Salzen gar nicht erhalten. Nimmt man durch Säuren oder andere Reagentien diese weg, so coagulirt es wie in gleichem Falle eine Arabinlösung etwa.

Unlösliche Kohlehydrate, Stärke z. B., gehen, ohne ihre procentische Zusammensetzung zu ändern, durch anhaltendes Kochen mit Wasser, Chlorzink, Eisessig und dergl. in *lösliche Modificationen* über. In derselben Weise können unlösliche Proteïnstoffe, wie Fibrin, löslich gemacht werden.

Auch der umgekehrte Fall ist bekannt. Man kann das sonst lösliche Dextrin in einer *unlöslichen Modification* er-

*) Lathraea squamaria (Radlkofer), in Kartoffeln (Cohn).

halten *) und es dann dem unlöslichen Fibrin vergleichen, welches aus löslichem Albumin hervorgegangen ist.

Die Fähigkeit, durch *Gährung* zersetzt zu werden, zeichnet vor allen übrigen organischen Verbindungen gewisse Kohlehydrate und die Proteïnstoffe aus.

Die hauptsächlichsten Gährungsproducte beider Körpergruppen stehen in einer unverkennbaren sehr einfachen Beziehung zu einander.

Man hat unter ihnen vornehmlich gefunden :

Aus Kohlehydraten :	*Aus Proteïnstoffen* :	
Kohlensäure, Wasserstoff.	Kohlensäure, Wasserstoff, Schwefelwasserstoff, Ammoniak.	
Aethylalkohol.	Aethylamin.	
Propylalkohol.	Trimethylamin.	
Butylalkohol.		
Amylalkohol.	Amylamin.	
	Caproylamin (?) **).	
Glycerin.		Tyrosin.
Essigsäure.	Essigsäure.	
Propionsäure.	Propionsäure (?).	
Buttersäure.	Buttersäure.	
Valeriansäure.	Valeriansäure.	
Milchsäure.	Milchsäure.	
Bernsteinsäure.	Leucin.	

Man hat also hier entweder identische Producte, Glieder aus der Reihe der Fettsäuren, oder es sind, wie bei den Kohlehydraten, Alkohole, bei den Proteïnstoffen die diesen Alkoholen entsprechenden Amide.

Vielleicht wird man bei näherer Untersuchung auch die der Essigsäure correspondirende Oxysäure (Glycolsäure) auf-

---

*) Muskulus, Zeitschrift für Chemie 1869, 446 und 1870, 346.

**) Diese Base fanden Al. Müller und Hesse in gefaulter Hefe, Sullivan in gefaultem Mehl; Jahresbericht für Chemie u. s. w. f. 1857, 402 und f. 1858, 230.

finden, da die Oxysäure der Propionsäure (Milchsäure) in beiden Fällen vorkommt *).

Nur für das Tyrosin der Proteïnstoffe, eine der aromatischen Reihe angehörige Verbindung, läfst sich keine correspondirende stickstofffreie Verbindung unter den Gährungsproducten der Kohlehydrate finden.

Auch bei den übrigen Zersetzungsweisen der Proteïnstoffe treten immer gewisse Producte auf, die der aromatischen Reihe, und andere, die auch den Kohlehydraten eigen sind.

Die Behandlung mit *Salpetersäure* hat geliefert :

Aus Kohlehydraten :	*Aus Proteïnstoffen* :	
Oxalsäure.	Oxalsäure.	Nitrirte Derivate (Xanthoproteïnsäure), dann mit Salpetersäure und SalzsäureSubstitutionsproducte mit Cl und NO_2; wahrscheinlich Derivate der Oxy- und Paraoxybenzoësäure, die ein Spaltungsproduct des Tyrosins ist**).
Aepfelsäure.	Fumarsäure.	
Weinsäure.		
Zuckersäure.	Zuckersäure (Berzelius).	
Schleimsäure.		

Die Oxydation mit *Braunstein* und *Schwefelsäure* gab :

Aus Kohlehydraten :	*Aus Proteïnstoffen* :	
Ameisensäure.	Ameisensäure.	
Essigsäure.	Essigsäure (und deren Homologe bis zur Caprylsäure).	Benzoësäure ***).
Aldehyd.	Aldehyde dieser Säuren.	Benzaldehyd.
Acroleïn.	Acetonitril.	
	Propionitril.	
	Valeronitril.	

*) Im Traubensaft ist das Vorkommen der Glycolsäure durch Erlenmeyer schon constatirt.

**) Vgl. Mühlhäuser, diese Annalen CL, 171.

***) Fröhde's aus Leim erhaltene Collinsäure war unreine Benzoësäure.

Nach der Behandlung mit *Schwefelsäure* wurden erhalten:

Aus Kohlehydraten:	*Aus Proteïnstoffen:*	
Ameisensäure.	Asparaginsäure.	
Glucinsäure $C_{12}H_9O_9$ (?).	Glutamminsäure (dieser homolog; daraus die der Aepfelsäure homologe Glutamsäure).	
Gepaarte Säuren (Sulfosäuren).	Gepaarte Säuren (Proteïnschwefelsäure).	Tyrosin.
	Die Hexanitroalbuminsulfonsäure $C_{72}\left\{\begin{matrix}H_{101}\\(NO_2)_6\\SO_2OH\end{matrix}\right\}N_{18}SO_{22}$. (Löw) *)	
	Leucin **).	

Mit *Kalihydrat* geschmolzen gaben:

Kohlehydrate:	*Proteïnstoffe:*	
Oxalsäure.	Oxalsäure.	
Essigsäure.	Essigsäure.	
Propionsäure.	Buttersäure.	
Ketone.	Valeriansäure.	Tyrosin.
Bernsteinsäure.	Leucin.	
	Sauerstofffreie Aminbasen.	
Humussubstanz.	Humussubstanz.	
	Mit Kalihydrat gekocht auch Glycocoll.	

***Jod und doppelt-kohlensaures Kali* giebt:**

Mit Kohlehydraten:	*Mit Proteïnsubstanzen:*
Jodoform.	Jodoform.

*) Journal für praktische Chemie 1871, 180.

**) Ueber die Producte der Einwirkung der Weinschwefelsäure auf Proteïnsubstanzen stehen, nach einer vorläufigen Mittheilung, noch neue Resultate von W. Knop in Aussicht (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1870, 969).

Die *trockene Destillation* liefert:

Aus Kohlehydraten:	*Aus Proteïnstoffen:*
Kohlensäure, gasförmige Kohlenwasserstoffe.	Kohlensäure, gasförmige Kohlenwasserstoffe, Ammoniak.
Methylalkohol.	
Essigsäure.	Essigsäure.
Ketone.	Ketone.
	Methylamin und Homologe.
Phenol.	Phenol und Homologe.
Guajacol.	
Kresol.	
Brenzcatechin.	
Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe, Naphtalin, Chrysen, Paraffin.	Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe.
	Anilin und Homologe.
	Pyrrol, Picolin, Pyridin.
	Lutidin, Collidin.

Die vorstehende Zusammenstellung zeigt, wie scharf begrenzt die aus den Kohlehydraten und den Proteïnstoffen gewinnbaren Zersetzungsproducte sind, was sie Gemeinsames und was sie Verschiedenes haben, und wie die eine Serie der von den Proteïnstoffen abstammenden Producte immer wo nicht identisch, so doch aufs Nächste verwandt mit der der Kohlehydrate ist.

Rechnet man dazu, dafs thierische Stoffe, wie das Mucin und Hyalin, mit verdünnten Säuren gekocht neben Proteïnstoffen Traubenzucker liefern, dafs das Chitin und Cerebrin als Glucoside betrachtet werden können, erwägt man, dafs Proteïnstoffe in Pflanzen und Thieren fast immer mit Kohlehydraten zusammen vorkommen, berücksichtigt man endlich, dafs, wie die Physiologie in der letzten Zeit aus den Ernährungs- und Fütterungsversuchen schliefst, die Proteïnstoffe eben so wohl zur Fettbildung dienen, als sie zum Ersatz des abgenutzten Muskels und der Gewebe verwendet werden; so wird es mehr als wahrscheinlich, dafs die Proteïn-

stoffe und Kohlehydrate in einer genetischen Beziehung zu einander stehen.

Dieser Gedanke ist hier nicht zum erstenmal ausgesprochen. Hunt hat vor geraumer Zeit (1847) sogar versucht, ihn bestimmt zu formuliren und das Fibrin als das Nitril der Cellulose, Albumin und Caseïn als Nitrile des Dextrins und Gummi's, den Leim als das Nitril des Krümelzuckers betrachtet *).

Und 1860 hatte Schoonbrodt Versuche angekündigt, die es möglich erscheinen lassen sollten, Zucker zu eiweifsartiger Substanz umzuwandeln. Es hat indefs weder Hunt seine Ansicht experimentell begründet, noch ist Schoonbrodt's versprochene Arbeit seither erschienen **).

Ohne thatsächliche Beweise aber konnten natürlich Ansichten dieser Art nicht zu Ueberzeugungen werden, und was in dieser Richtung etwa verwerthbar wäre, beschränkt sich auf einige Versuche Schützenberger's über die Einwirkung des Ammoniaks auf Kohlehydrate bei höherem Druck in der Hitze, wodurch er amorphe Substanzen erhielt, die einen Stickstoffgehalt von 2 bis 4 pC. auswiesen und beim Erhitzen den Geruch nach verbranntem Horn verbreiteten.

Es schien uns darum, dafs man vorerst noch einmal an Versuche gehen und eine passende Methode anwenden müfste, um bestimmter noch, als bisher, die Abkömmlinge oder Zersetzungsproducte der Kohlehydrate unter den Zersetzungs-

---

*) $C_{12}H_{20}O_{10} + 3H_3N - 6H_2O = C_{12}H_{17}N_3O_4$
Cellulose — Fibrin.

$2(C_6H_{12}O_6) + 4H_3N - 8H_2O = C_{12}H_{20}N_4O_4$
Krümelzucker.

$n\,C_6H_{12}O_6 - 4nH_2O + 2nNH_3 = n\,C_6H_{10}N_2O_2$
Leim.

**) Vergl. auch Schlofsberger's Lehrbuch, Kapitel „Proteïnkörper."

producten der Proteïnkörper aufzufinden, so dafs man das oder die Kohlehydrate genauer bezeichnen könnte, welche bei der angenommenen Bildung der Proteïnstoffe betheiligt sind.

Die Methode sollte wo möglich die nächsten und nicht nur die entfernteren Spaltungsproducte zu erhalten erlauben, und jedenfalls sollte durch sie die Zersetzung glatt und vollständig zu Ende zu führen sein, in dem Sinne, dafs nicht Reste übrig bleiben, deren Untersuchung (wie es bei den meisten bisher eingeschlagenen Versuchsweisen geschah) als nicht weiter entwirrbar aufgegeben werden müfste.

Das von uns kürzlich benutzte Verfahren, zuckerartige Kohlehydrate in Säuren überzuführen, die für sie charakteristisch sind *), liefs uns hoffen, dafs wir durch dasselbe dieses Ziel erreichen könnten, und wir hatten am Schlusse der betreffenden Mittheilung schon die Absicht ausgesprochen, es auch auf die Proteïnstoffe auszudehnen.

Wir sind nun heute nach einer ziemlich mühsamen Arbeit in der Lage, über unsere erste Versuchsreihe zu berichten, mittelst welcher wir uns dem gestellten Ziele wenigstens genähert haben, wenn es auch noch nicht erreicht ist.

Die Zersetzung war eine vollständige, restlose, aber die Producte noch nicht jene nächsten, die wir erwarteten, sondern entferntere, gröfstentheils schon bekannte. Sie bestätigen zunächst andere früher erhaltene Resultate, sind uns jedoch noch darum von Werth gewesen, weil sie uns Fingerzeige zu weiteren Versuchen gegeben haben, die wir in einer späteren Abhandlung beschreiben werden.

Wir haben vorerst das thierische Eiweifs, das Caseïn und das Fibrin, dann das Pflanzeneiweifs und das Legumin

*) Diese Annalen CLV, 120.

in den Kreis unserer Untersuchung einbezogen, und von jedem dieser Stoffe gröfsere Mengen in der gleich näher zu beschreibenden Weise behandelt. Die Versuche wurden mehrmals wiederholt und erst dann für verläfslich erachtet, wenn immer des gleiche Resultat erhalten wurde.

Die Materialien wurden in gereinigtem Zustande angewendet, und besonders sorgfältig alles Fett entfernt.

Das Eiweifs war Hühnereiweifs. Das Caseïn war nach der Vorschrift von Rochleder bereitet.

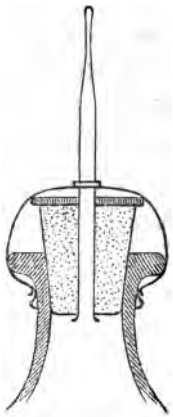
Von Fibrin verwendeten wir eine Quantität an, die jahrelang schon in Weingeist aufbewahrt war, und aufserdem mit dem gleichen Erfolg frisch dargestelltes.

Das Pflanzeneiweifs gewannen wir nach der Methode von Rüling aus Kartoffeln, das Legumin nach der von Ritthausen aus Erbsen.

Ueber das Pflanzenfibrin (Kleber), welches wir noch nicht absolut stärkefrei darzustellen vermochten, und das Gliadin, welches ein etwas abweichendes Verhalten zeigt, werden wir eine nachträgliche Mittheilung machen.

Das Gemeinsame bei allen Versuchen war, dafs die betreffenden Stoffe zunächst mit Brom und Wasser verflüssigt und zersetzt wurden. Zu dem Ende wurden Quantitäten, welche etwa 50 Grm. Trockensubstanz entsprachen, mit $^1/_2$ Liter Wasser und 50 Grm. Brom in Champagnerflaschen gebracht, und diese mit einem Pfropf von vulcanisirtem Cautschouc verschlossen, der besonders hergerichtet war *).

*) Der Cautschouc wird bei den ersten Operationen kaum verändert. Bei den späteren erweicht er nur an der unteren Fläche ohne, Spuren von Schwefel abgerechnet, etwas Lösliches abzugeben. Die Pfropfen wurden übrigens bei jeder neuen Beschickung gewechselt.



Durch die Bohrung desselben ging ein Glasröhrchen, welches an dem einen Ende in eine lange zugeschmolzene Spitze ausgezogen, an dem andern, offenen mit einem ausgeweiteten Rande versehen war, damit es durch den Druck der Dämpfe nicht aus der Bohrung herausgetrieben werden konnte. Um den Pfropf fest mit Draht an dem Flaschenhals befestigen zu können, war er oben mit einer kleinen durchbohrten Metallscheibe oder Kupfermünze belegt. Die Zeichnung versinnlicht diese einfache, für ähnliche Operationen sehr praktische Vorrichtung.

So vorbereitet kamen die Flaschen in ein gemeinsames Wasserbad mit constantem Niveau, worin sie Tag und Nacht verweilen konnten.

Wenn die ersten eingebrachten Brommengen verschwunden waren, wurden die ausgekühlten Flaschen durch Erweichen der Spitze vor der Lampe von den Dämpfen befreit, dann neue Brommengen zugesetzt, die Spitze wieder zugeschmolzen und weiter erhitzt.

In dieser Weise wurde die Behandlung mit Brom fortgesetzt, bis sich ein kleiner Ueberschufs davon in dem über der klaren Flüssigkeit stehenden Dampf verrieth.

Der Druck desselben in den Flaschen ist nach den ersten zugebrachten Brommengen unbedeutend; etwas gröfser wird er erst, wenn man die weiteren hinzugebracht und wieder erhitzt hat.

In den beim Oeffnen der Flaschen entweichenden Gasen findet man vornehmlich *Kohlensäure*.

Bei allen Proteïnstoffen blieb nach dieser Behandlung

ein Rückstand, der, einmal gebildet, weiterer Bromeinwirkung nicht mehr wich (A).

Allein er war der Menge nach verschieden grofs, niemals eigentlich bedeutend und bei einigen Proteïnstoffen sehr gering. Er lag als braune Masse am Boden der Flaschen, und es konnten, wenn er überhaupt gröfser war, in ihm oft schon mit freiem Auge Krystalle bemerkt werden.

In jedem Falle wurde nun der ganze Flascheninhalt in einen Destillirkolben gebracht und das flüchtige sammt den kleinen Mengen überschüssigen Broms abdestillirt. Das Destillat bestand in allen Fällen aus etwas saurem Wasser, und einer specifisch schwereren, mehr oder minder beträchtlichen Schicht einer Flüssigkeit, braun gefärbt durch freies Brom (B).

Gleichzeitig verflüchtigten sich manchmal Spuren einer bromhaltigen Substanz, die im Kühlrohr zu feinen Nadeln erstarrte. (C).

Die Flüssigkeit im Destillirkolben wurde nun filtrirt, und der erwähnte unlösliche Rückstand zu späterer Untersuchung bei Seite gelegt.

Das Filtrat wurde hierauf mit Aether wiederholt ausgeschüttelt. Der Aether färbte sich hierbei immer mehr oder weniger bräunlich-gelb, und hinterliefs beim Abdestilliren einen bräunlichen öligen Rückstand (C) von heftigem, zu Thränen reizendem Geruch, der oft nach wenig Stunden schon Krystalle ansetzte, deren Menge wechselnd war, die indefs niemals ganz fehlten.

Die von dem in Aether Löslichen befreite Flüssigkeit (D) wurde, nachdem der in ihr noch enthaltene Aether abgetrieben war, in einer geräumigen Porcellanschale auf etwa 70 bis 80° C. erhitzt und dann ein Schlamm von gut ausgewaschenem Silberoxyd eingetragen. Man erleichtert sich die spätere Filtration, wenn man die ersten Partieen des Brom-

silbers, welches sich bildet, durch ein Tuch von der Flüssigkeit trennt, und dann erst mit dem Silberzusatz so lange fortfährt, bis die Flüssigkeit vollkommen neutral geworden ist.

Wenn der Neutralitätspunkt heranrückt, wird die Flüssigkeit milchig, während sie sich bis dahin von dem Schlamme sofort klar trennte, und bald giebt sich dann auch das überschüssige Oxyd durch die dunklere Farbe des Schlammes kund. Gleichzeitig empfindet man einen schwachen Ammoniakgeruch. Der gröfsere zuerst abgeseihte Theil ist reines Bromsilber, dem letzteren kleineren mischt sich auch etwas *phosphorsaures Silberoxyd* bei.

In Folge der Entbromung erhitzt sich die Flüssigkeit noch etwas mehr; indessen wurde vermieden, dafs sie jemals in's Kochen kam.

War die Reaction neutral, so wurde schnell alles auf bereit gehaltene, grofse, gut durchlassende Filter gebracht. Das heifse Filtrat beginnt in der Regel bald von etwas reducirtem Silber trübe zu werden. Ohne es auskühlen zu lassen wurde es sofort mit einem raschen Strom Schwefelwasserstoff zerlegt, während indessen die Filterrückstände mit siedendem Wasser nachgewaschen wurden. Auch die Waschwasser wurden dann mit Schwefelwasserstoff behandelt, und nach der Entfernung des Schwefelsilbers die Filtrate auf dem Wasserbade concentrirt. In den so erhaltenen schwach gelben Flüssigkeiten entstand durch neutrales essigsaures Bleioxyd in allen Fällen ein nicht sehr bedeutender Niederschlag von bräunlich-gelber Farbe (E), der sich rasch absetzte. Eben so brachte basisch-essigsaures Bleioxyd in dem von ihm ablaufenden Filtrat einen lichteren, viel copiöseren Niederschlag (F) hervor, der in siedendem Wasser unlöslich war, in überschüssigem Fällungsmittel dagegen sich ein wenig löste, weshalb ein Ueberschufs dieses letzteren durch öfteres Abfiltriren kleiner Proben zu vermeiden gesucht wurde.

Die von diesem Niederschlag ablaufende Flüssigkeit (G) wurde mittelst Schwefelwasserstoff entbleit und dann im Wasserbade eingedampft.

Meistens erschienen nun, wenn die Flüssigkeit die Consistenz eines dünnen Syrups hatte, auf derselben brüchige milchweifse Häute, während sich in ihr krümelige Ausscheidungen bildeten, die sich oft so vermehrten, dafs das Ganze ein Brei wurde, von dem die Lauge durch Leinwand abgepreſst werden mufste. In einigen Fällen, in welchen es an einem gewissen Bromüberschufs gefehlt zu haben schien, entstanden diese Ausscheidungen spärlich, erst nach sehr langer Zeit, oder fehlten wohl auch ganz. Allein alle die bisher beschriebenen Erscheinungen traten ein, wenn man solche nicht zum Krystallisiren zu bringende dickliche Massen wieder angemessen verdünnt mit Brom in die Digerirflaschen zurückbrachte und hierauf allen den schon beschriebenen Operationen ein zweitesmal unterwarf.

Die von den weichen krümeligen, unter dem Mikroscop undeutlich krystallinischen Ausscheidungen (H) abgepreſste dicke Lauge liefs sich durch starken Alkohol in einen löslichen und einen unlöslichen Theil trennen.

Sie wurde in eine Reibschale gebracht und mit oft erneuerten Mengen von absolutem Alkohol so lange durchgeknetet, bis sie so spröde und brüchig geworden war, dafs sie sich zu einem Schlamm zerreiben liefs, von dem der Alkohol abfiltrirt wurde *). Die alkoholischen Lösungen wurden destillirt. Es hinterblieb ein nicht sehr grofser Rückstand, welcher bald weiche feine nadelförmige Krystalle (I) ansetzte. Was der Alkohol nicht gelöst hatte (K), war nun

*) Von dem Alkohol wurde auch die Essigsäure aufgenommen, welche die Lauge von den zum Fällen verwandten essigsauren Bleioxyden her noch enthielt.

in keiner Weise mehr in eine passende Verbindung, oder sonst brauchbare Form zu bringen. Endlich zeigte sich, dafs diese Rückstände, deren Menge wechselnd war, nichts anderes sein konnten, als nur etwas veränderte, löslich gewordene, halb umgesetzte Proteïnsubstanzen, aus denen in der That, mit Ausnahme des festen Rückstandes A, alle die schon beschriebenen Producte wieder erhalten werden konnten, wenn man sie einer neuen Bromürung und der darauf folgenden bisher beschriebenen Behandlung unterwarf, so dafs sich schliefslich jeder der angewendeten Proteïnstoffe *total*, *ohne Rest*, zersetzen liefs.

Wir stellen die nächsten Rohproducte noch einmal zusammen :

A. Unlöslicher Rückstand von der Bromürung.

B. Destillationsproduct. b. Sublimationsproduct.

C. Mit Aether aus der gebromten Flüssigkeit ausziehbarer Theil.

D. Die davon befreite Flüssigkeit.

E. In D mit neutralem essigsaurem Bleioxyd entstehender Niederschlag.

F. In D durch basisch-essigsaures Bleioxyd entstehender Niederschlag.

G. Von den Bleiniederschlägen getrennte entbleite Flüssigkeit, welche enthält :

H. Die beim Eindampfen sich krümelig ausscheidende Substanz.

I. Die in Alkohol lösliche krystallisirende Substanz.

K. Noch nicht völlig umgesetzte lösliche Proteïnsubstanz.

Die nähere Untersuchung dieser Partieen hat nun Folgendes ergeben :

A. Unlöslicher Rückstand von der Bromürung.

Er ist braun, manchmal flockig, meistens pflasterartig zähe. Im ersteren Falle enthält er sehr wenig Krystalle beigemischt, ist der Menge nach überhaupt gering, zeigt die Eigenschaften *humöser Substanz* und löst sich nur zum Theil in Alkohol. Der Rückstand von der Behandlung mit Alkohol löst sich leicht mit brauner Farbe in alkalischen Flüssigkeiten, und wird dann durch Säuren wieder gefällt.

Dadurch etwas reiner geworden erweist er sich auch fast frei von Stickstoff, verbrennt aber mit etwas grün gesäumter Flamme und ist darum nicht ganz bromfrei.

War der Rückstand pflasterartig zähe, so geht, wenn man ihn mit warmem Alkohol behandelt, ein grofser Theil in Lösung, und kleine, glänzende, gelbliche Krystalle, durchsetzt mit pulveriger humöser Substanz, bleiben zurück. Durch Schlämmen mit kaltem Alkohol kann man diese letztere grofsentheils entfernen, und die Krystalle, die selbst in heifsem Alkohol nur sehr wenig löslich sind, lassen sich durch Sublimiren reinigen.

Sie erscheinen hiernach als goldgelbe Blättchen von grofsem Glanz. Schliefslich noch einmal auf einem Filter mit kaltem Alkohol gewaschen zeigten sie alle Eigenschaften, die man vom *Bromanil* kennt.

Es genügte die Bestimmung ihres Bromgehaltes, um die Identität festzustellen.

	$C_6Br_4O_2$	gefunden
Br	75,2	75,1.

Das, was der Alkohol aus dem braunen Rückstande gelöst hatte, blieb beim Verdunsten des Alkohols als eine harzartige Masse zurück, die in Alkalien löslich war. In einem Kolben, an dem ein Rückflufskühler befestigt war, mit schwach alkalischem Wasser gekocht, verflüchtigte sich allmälig mit den Wasserdämpfen eine kleine Menge einer Substanz, die

im Halse des Kolbens und in der Kühlröhre sich zu farblosen feinen Nadeln verdichtete. Dabei entwich Ammoniak. Von den Krystallen wurde in mehreren Operationen so viel gesammelt, dafs sie gereinigt und analysirt werden konnten. Sie erwiesen sich brom- und stickstoffhaltig, lösten sich in heifsem Weingeist und fielen bald nach dem Auskühlen als eine Masse feiner verfilzter seidenartiger Nadeln wieder heraus.

Ihre geringe Menge reichte eben nur hin, die folgenden Zahlen zu ermitteln, welche der Formel der *Tribromamidobenzoësäure* entsprechen *).

	$C_7H_2Br_3(NH_2)O_2$	gefunden
C	22,5	22,4
H	1,1	1,4
Br	64,2	64,8.

Der Rückstand im Kolben liefs nach dem Auskühlen auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure eine kleine Menge einer pechartigen Masse fallen.

Die angesäuerte Flüssigkeit durch ein nasses Filter klar filtrirt, gab an Aether eine ranzig riechende, in Wasser schwer lösliche, gelbliche dickliche Säure ab, die noch etwas bromhaltig war.

Von dieser Säure können wir nur mit Wahrscheinlichkeit aussagen, dafs sie *Capronsäure* gewesen sei. Ihre Quantität war nicht genügend grofs, um sie chemisch rein herzustellen. Sie nimmt ihre Entstehung, wie wir glauben, von einer theilweisen Zersetzung des Leucins, von dessen Vorkommen weiter unten die Rede sein soll.

B. Das Destillationsproduct.

Es ist eine schwere, ölige, zunächst immer noch bromhaltige Flüssigkeit, der das überschüssige Brom durch Waschen mit verdünnter Kalilauge entzogen wurde.

---

*) Vgl. Geitner und Beilstein, Zeitschrift für Chemie 1865, 506.

Dadurch wurde sie farblos, besafs nach dem Trocknen mit Chlorcalcium und Rectificiren einen süfslich-ätherischen Geruch und den Siedepunkt 145°.

Die Analyse bestätigte, dafs sie *Bromoform* war *).

	$CHBr_3$	Gefunden
Br	94,8	94,3.

b. Das Sublimationsproduct.

Wie schon erwähnt trat dieses nur spurenweise auf oder fehlte wohl auch ganz. Eine mit einer sehr kleinen Menge ausgeführte Brombestimmung ergab, dafs die Verbindung, deren Aeufseres dem der *Brombenzoësäuren* glich, über 60 pC. Brom enthielt.

C. Der mit Aether aus der gebromten Flüssigkeit ausziehbare Theil.

Er besteht, wie erwähnt, aus einer gelblichen oder bräunlichen heftig riechenden öligen Flüssigkeit, die stets mehr oder weniger von Krystallen durchsetzt ist.

a. *Die Krystalle.* — Sie waren oft so reichlich erschienen, dafs sie leicht und ohne grofsen Verlust durch Waschen mit kaltem Aether von dem flüssigen Theil befreit werden konnten. Sie liefsen sich aus Wasser gut umkrystallisiren und besafsen die bekannten Eigenschaften der *Oxalsäure.*

b. Der von den Krystallen getrennte *ölige Theil* wurde in ganz verdünntem Ammoniak aufgenommen, etwas braune schmierige Masse durch Filtration getrennt, und hierauf die noch vorhandene Oxalsäure durch Chlorcalcium ausgefällt, dann das Filtrat vom oxalsauren Kalk mit Schwefelsäure angesäuert und wieder mit Aether ausgezogen.

*) Es wurde mehrfach bemerkt, dafs das rohe noch bromhaltige Bromoform bei längerer Berührung mit der Lauge sich gänzlich in Krystalle von *Tetrabromkohlenstoff* verwandelte.
Wir kommen auf diese interessante Erscheinung zurück.

Nach dem Verjagen des Aethers hinterblieb die Substanz als ein schwach gelblich gefärbtes dickliches Oel, welches besonders beim Erwärmen einen heftigen, zu Thränen reizenden Geruch entwickelte, mit Alkohol und Wasser mischbar war, und eine stark saure Reaction besafs.

Bis zum Sieden erhitzt zersetzte es sich theilweise unter Entwickelung von Bromwasserstoff. Es erstarrte im Vacuum krystallinisch.

Die Bromgehalte der Substanzen verschiedener Bereitung waren die der *Bromessigsäure*, womit auch die Eigenschaften ganz übereinstimmten.

	$C_2H_3BrO_2$	Gefunden im Mittel
Br	57,6	58,1.

Das aus der Säure dargestellte Barytsalz gab 32,8 pC. Baryum. Für $C_2H_2BrBaO_2$ berechnen sich 33,2 pC. Endlich wurde durch Behandlung der wässerigen Lösung der Säure mit Natriumamalgam Essigsäure erhalten, die in der Form des Silbersalzes analysirt wurde.

	$C_2H_3AgO_2$	Gefunden
Ag	64,7	64,6.

Bromreichere Säuren dieser Art, die wir bei anderen Versuchen erhielten, waren allen Eigenschaften nach offenbar Gemische von *Mono-* und *Dibromessigsäure*. Sie zeigten oft vorwaltend die Eigenschaften der letzteren, wie sie zuletzt von Schäffer*) angegeben wurden; die Reduction mit Natriumamalgam lieferte immer nur Essigsäure.

D. E. Der mit neutralem essigsaurem Bleioxyd in der Flüssigkeit D entstandene Niederschlag E

Enthielt neben kleinen Mengen färbender organischer Substanz vornehmlich den Rest der *Oxalsäure*, den der Aether übrig gelassen hatte, und aufserdem etwas *Phosphorsäure*.

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1871, 866.

F. Durch basisch-essigsaures Bleioxyd in der von E. abfiltrirten Flüssigkeit erzeugte Fällung.

Unter Vermeidung eines Ueberschusses des Fällungsmittels erzeugt, wurde der Niederschlag, statt ihn, da er in Wasser nicht ganz unlöslich ist, lange zu waschen, auf einem Tuche gesammelt und vorsichtig in einer Schraubenpresse trocken gepreſst, dann mit Wasser wieder zu einem Schlamme zerrieben, dieser mit heifsem Wasser verdünnt und mit Schwefelwassersoff zersetzt. Das Filtrat vom Schwefelblei unter der Luftpumpe bis zur Honigdicke verdunstet, erstarrte nun nach längerem Stehen zu einer eigenthümlichen, krümeligen, durchsichtigen, klebrigen Gallerte, die an den Rändern weifslich, hornartig eintrocknete, doch aber sehr hygroscopisch war.

Sie war von aufserordentlich saurem Geschmack und verbrannte auf dem Platinblech mit Hinterlassung eines kohligen Rückstandes von stark saurer Reaction. Sie enthielt, wie sich zeigte, den gröfsten Theil der *Phosphorsäure*, die aus dem Phosphor der Proteïnstoffe gebildet worden war, neben einer zweiten stickstoffhaltigen Säure.

In Wasser wieder gelöst und mit Barytwasser bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt, entstand schon in der Kälte ein reichlicher Niederschlag, der aus schwefel- und phosphorsaurem Baryt bestand. Beim Kochen wird die Ausscheidung des letzteren vollständig.

Die von diesem Niederschlag getrennte Flüssigkeit neuerdings mit Bleiessig gefällt gab nun ein Bleisalz, welches unter Wasser mit Schwefelwasserstoff zerlegt eine fast farblose Flüssigkeit lieferte, die unter der Luftpumpe eingedampft wurde.

Als sie auf ein kleines Volumen gebracht und dicklich geworden war bildeten sich nach mehrtägigem Stehen wieder nur knollige, noch gallertartig durchscheinende, anfangs

nur an den Rändern, später auch in der Mitte trübe und grieſsig werdende Massen, die offenbar noch keine reine Substanz darstellten.

Die Erfahrung berücksichtigend, die Ritthausen in seiner sorgfältigen Untersuchung über die Zersetzungsproducte des Legumins und Conglutins beim Kochen mit Schwefelsäure gemacht hatte *), wobei er zunächst eine der unserigen ganz ähnliche Säure erhielt, die ihm Anfangs mit der Succinaminsaure isomer zu sein schien und die er „Leguminsäure“ nannte, bald darauf aber als eine unreine Asparaginsäure erkannte, verfuhren wir mit der Lösung dieser sauren Masse nach seinen Angaben und sättigten sie in der Hitze mit Kupferoxydhydrat. Es wurde davon viel gelöst, und in der erhaltenen tiefblauen Flüssigkeit entstanden in der That nach kurzer Zeit sehr reichlich hübsche blaue verfilzte Nadeln, die von der Lauge getrennt, mit kaltem Wasser gewaschen und zwischen Papier gepreſst, eine reine himmelblaue Farbe besaſsen und deren sonstige Eigenschaften völlig mit der Beschreibung des asparaginsauren Kupfers übereinstimmten.

Das Salz andauernd bei 150 bis 152° C. getrocknet gab auch die der Formel $C_4H_5\overset{''}{C}uNO_4$ entsprechenden Procentgehalte.

	berechnet	gefunden
C	24,7	24,7
H	2,6	3,0
N	7,2	—
Cu	32,6	32,4.

Daſs wir es mit einer Säure von der Formel der *Asparaginsäure* zu thun hatten, hatten wir übrigens schon früher durch ein Barytsalz ermittelt, welches wir aus der noch nicht durch das Kupfersalz gereinigten Verbindung so

*) Journal für praktische Chemie CVII, 218.

darstellten, dafs wir Barytwasser bis zum schwachen Ueberschufs zusetzten, dann mit Kohlensäure den Ueberschufs wegnahmen, filtrirten, und das Salz, welches durch Abdampfen nicht krystallisiren wollte, mit Alkohol ausfällten.

Die rein weifsen Flocken, welche so entstanden, gaben getrocknet ein kreideweifses Pulver, welches bei 130° C. folgende gut mit der Formel $C_4H_6BaNO_4$ stimmende Zahlen gab:

	berechnet	gefunden
C	23,9	23,8
H	3,0	2,9
Ba	34,2	34,5.

Da nun die Menge des Kupfersalzes, wenn auch ansehnlich, doch aber nicht so grofs war, als sie der angewandten Säuremenge nach hätte sein sollen, das Barytsalz hingegen so ziemlich die ganze verbrauchte Säuremenge repräsentirte, und Zahlen lieferte, die eine Beimischung einer total verschiedenen Säure nicht verriethen; so darf man vielleicht annehmen, dafs man in der ursprünglichen Säure ein Gemisch von Asparaginsäure und der allerdings noch wenig untersuchten isomeren *Malaminsäure* vor sich hatte.

Alle von uns untersuchten Proteïnstoffe lieferten diese Säuren. Ritthausen hatte Asparaginsäure aus Legumin und Conglutin, Kreufsler aus Caseïn, Eiweifs und Vitellin erhalten *).

Glutaminsäure konnten wir bei dieser Art der Zersetzung der Proteïnkörper nicht auffinden.

G. H. Die von dem Niederschlage F ablaufende Flüssigkeit G.

Mit Schwefelwasserstoff entbleit und bis zur Consistenz eines dünnen Syrups concentrirt lieferte diese Flüssigkeit

*) Journal für praktische Chemie CVII, 240.

eine meistens reichliche, *krümelig-weifsliche Ausscheidung H.* In der Mehrzahl der Fälle entstanden schon während des Eindampfens durchscheinende Häute, unter denen beim Erkalten sich die Hauptmenge der Verbindung breiig-weich ausschied. Die Concentration der Mutterlaugen gab noch weitere Quantitäten derselben. Sie wurde auf Leinwand gesammelt, trocken gepreſst, in heifsem Wasser gelöst und mit Kohle entfärbt.

Es genügt anzuführen, dafs diese Substanz, welche sich auch in kochendem verdünntem Weingeist, wenngleich schwer löste und daraus in Schüppchen krystallisirte, *Leucin* war.

In der letzten Art öfters gereinigt gab sie bei der Analyse :

	$C_6H_{13}NO_2$	gefunden
C	54,9	54,4
H	9,9	9,9
N	10,1	11,0.

I. K. In den vom Rohleucin abgepreſsten Mutterlaugen enthaltenen Substanzen.

Die Menge der ziemlich dick gewordenen Laugen war immer um so kleiner, je weiter die Bromung der Proteïnstoffe gegangen war. Starker Alkohol löste aus ihnen einen Theil auf (I) und verwandelte den Rest in eine zerreibliche Masse (K).

Die alkoholische Lösung wurde filtrirt und der Alkohol abdestillirt. Aus den Destillationsrückständen schieden sich bald feine weiche Nadeln aus, die nicht viel Mutterlauge einschlossen. Davon abgepreſst, waren sie durch Krystallisation aus gewöhnlichem Weingeist leicht zu reinigen, erschienen dann ganz farblos, schmolzen leicht und sublimirten in charakteristisch wolliger Form.

Es pafste auf sie vollständig die Beschreibung, die man vom *Leucimid* besitzt, über welches erst kürzlich Thudichum *) neue Angaben gemacht hat, die wir ganz bestätigen können. Die Analyse stimmte mit der Berechnung für die Formel $C_6H_{11}NO$.

	$C_6H_{11}NO$	Gefunden
C	63,7	63,3
H	9,7	9,6.

Von der Natur der Rückstände nach der Alkoholbehandlung (K) war schon früher die Rede. Sie verhielten sich wie jene löslichen Modificationen der Proteïnstoffe, die man *Peptone* genannt hat. Bei wiederholter Bromirung derselben wurden sie zuletzt in der angegebenen Weise völlig zersetzt. Nur darin zeigte sich eine kleine Verschiedenheit, dafs unter den Zersetzungsproducten das Bromanil und die Tribromamidobenzoësäure fast gänzlich fehlten.

Wir haben dem Gesagten nur hinzuzufügen, dafs wir auch bei etwas abgeändertem Gange der Untersuchung keine neuen Resultate erhielten, und den hier mitgetheilten Gang, nach welchem jeder der untersuchten Proteïnstoffe wenigstens zweimal zersetzt wurde, zuletzt als den besten beibehalten haben.

Die analytischen Resultate sind nur der Kürze wegen nicht alle angeführt, da sie Verbindungen betreffen, die sonst schon bekannt sind.

Nur bei den besonders leicht erkennbaren haben wir uns beim Wiederauffinden an qualitativen Reactionen genügen lassen.

---

*) Chemisches Centralblatt 1871, 1.

Es hatte demnach die Zersetzung der Proteïnstoffe geliefert:

Bromessigsäure	Asparaginsäure	Leucin	Tribromamidobenzoësäure
Bromoform	Malaminsäure (?)	Leucimid	
Kohlensäure	Oxalsäure	Capronsäure (?)	Bromanil.

Auch war etwas Ammoniak und humöse Substanz gebildet worden.

Niemals fanden wir *Tyrosin.*

Allein da man durch Städeler *) weifs, dafs das Tyrosin durch Chlor völlig in Chloranil und Chloraceton **) verwandelt wird, so ist kein Zweifel, dafs das Brom in der nämlichen Weise wirkt, und das erhaltene Bromanil, so wie auch die Tribromamidobenzoësäure aus derselben Quelle stammt, aus welcher sonst Tyrosin hervorgeht. (Mit Kalihydrat geschmolzen liefert Tyrosin Paraoxybenzoësäure, Barth.) Wenn nun auch diese Zersetzungsweise der Proteïnstoffe qualitativ immer dieselben Hauptproducte liefert, so ist das jedoch nicht auch in quantitativer Beziehung der Fall. Freilich können wir die gefundenen Mengen nur in Zahlen ausdrücken, die aus vielen Gründen nicht sehr genau sein können, die aber demungeachtet doch darauf hinzuweisen scheinen, dafs diesen Stoffen nicht eine gemeinsame Stammverbindung nach Art des Mulder'schen Proteïns zu Grunde liegt. Auch Ritthausen und Kreusler heben in ihrer letzten Abhandlung ***) hervor, wie verschieden die Mengen

*) Diese Annalen CXVI, 57.

**) Ob der zu Thränen reizende Geruch, den das Rohproduct besitzt, welches sich durch Aether aus den gebromten Proteïnstoffen ausziehen läfst, ganz auf Rechnung der Bromessigsäuren kommt, oder auch zum Theil von Spuren Bromaceton herrührt, müssen wir unentschieden lassen. Bestimmter nachweisen konnten wir es nicht.

***) Journal für praktische Chemie, neue Folge, III, 314.

von Asparaginsäure und Glutaminsäure sind, die einige Proteïnkörper liefern, und wir theilen vollständig ihre Ansicht, *dafs diese Differenzen ihren Grund in einer Verschiedenheit der Proteïnkörper unter sich haben.*

Solche quantitative Bestimmungen der nach einer und derselben Methode von allen Proteïnstoffen erhaltenen Zersetzungsproducte sind nunmehr viel zu wichtig, als dafs wir nicht versuchen müfsten, die nachstehenden Daten zu vervollständigen und so genau als möglich herzustellen.

Von 100 Theilen trockener Proteïnsubstanz wurde erhalten :

	Eier-Albumin	Pflanzen-Albumin	Caseïn	Legumin
Bromoform	29,9	39,1	37,0	44,9
Bromessigsäure . . .	22,0	16,9	22,1	26,2
Oxalsäure	12,0	18,5	11,2	12,5
Asparaginsäure und als Malaminsäure angenommene Säure	23,8	23,1	9,3	14,5
Leucin (rohes) . . .	22,6	17,3	19,1	17,9
Bromanil	1,5	1,4	0,3	1,4.

Die Hoffnung, die wir hegten, durch die von uns eingeschlagene Behandlungsweise der Proteïnstoffe auch jene Säuren zu erhalten, welche wir unter denselben Umständen aus verschiedenen Zuckerarten erhalten hatten (Gluconsäure, Lactonsäure, Glycolsäure), und dadurch einen directeren Beweis für die Präexistenz von Kohlehydraten in den Proteïnstoffen zu finden, hatte sich nicht erfüllt.

Allein abgesehen davon, dafs ja nicht alle die bei der Proteïnbildung möglicherweise betheiligten Kohlehydrate gerade *diese* Säuren liefern müssen, sondern vielleicht nur Oxalsäure und Bromessigsäure, die wir doch gefunden hatten*);

*) Man erinnert sich, dafs das Phloroglucin auch eine Art Kohlehydrat, bei der Behandlung mit Chlor und Wasser ausschliefslich Chloressigsäure giebt.

so konnte es auch noch sein, dafs statt derselben nur ihre Zersetzungsproducte zu erhalten waren, wenn, wie in unserem Falle, die Behandlung mit Brom länger fortgesetzt werden mufste.

Wir hielten es daher für nöthig, uns zu vergewissern, wie bei einer weiteren Behandlung mit Brom, Wasser und Silberoxyd sich Säuren von der Natur der Gluconsäure verhalten würden. Diese und andere Versuche, namentlich auch über Dextrin und Stärke, sollen in einem zweiten Theil dieser Abhandlung ausführlicher zur Sprache kommen. Für diefsmal führen wir aus denselben nur kurz die schon ermittelte Thatsache an, *dafs die Gluconsäure z. B. fast gerade auf in Kohlensäure, Bromoform, Bromessigsäure und Oxalsäure zerlegt wird, und dafs das Dextrin eine entsprechende Säure liefert, die sich eben so zu verhalten scheint.*

Unsere Zersetzungsweise der Proteïnstoffe hat demnach in Uebereinstimmung mit den anderen Zersetzungsweisen wieder zu Producten geführt, die sich in die beiden in der Einleitung aufgestellten Gruppen, die fette und die aromatische, einreihen lassen. Betrachtet man die gefundenen Glieder dieser Gruppen näher, so erkennt man, dafs die höchsten nicht mehr als sechs Atome Kohlenstoff im Kern oder der Hauptkette enthalten, so dafs man sie auf die beiden Kohlenwasserstoffe C_6H_{14} und C_6H_6 zurückführen kann. Man hat dann

von $C_6H_{14} = [CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3]$

$C_6H_{13}(NH_2)$ Caprylamin	—	—	—	—	—	—
$C_5H_{11}(NH_2)$ Amylamin	$C_5H_{11}(COOH)$ Capronsäure	$C_5H_{10}\{^{NH_2}_{COOH}$ Leucin	—	—	—	—
$C_4H_9(NH_2)$ Butylamin	$C_4H_9(COOH)$ Valeriansäure	—	—	—	—	—
$C_3H_7(NH_2)$ Propylamin	$C_3H_7(COOH)$ Buttersäure	—	—	$C_3H_5NH_2\{^{COOH}_{COOH}$ Glutaminsäure	—	—
$C_2H_5(NH_2)$ Aethylamin	$C_2H_5(COOH)$ Propionsäure	—	$C_2H_4\{^{OH}_{COOH}$ Milchsäure	$C_2H_3NH_2\{^{COOH}_{COOH}$ Asparaginsäure	$C_2H_2\{^{COOH}_{COOH}$ Fumarsäure	$^{COOH}_{COOH}$ Oxalsäure
$CH_3(NH_2)$ Methylamin	$CH_3(COOH)$ Essigsäure	$CH_2\{^{NH_2}_{COOH}$ Glycocoll	—	—	—	CO_2 Kohlensäure.

Von $C_6H_6 = [-CH=CH-CH=CH-CH=CH-]$

$C_6H_3\begin{cases}NH.C_2H_5\\OH\\COOH\end{cases}$ (?)

Tyrosin

$C_6H_5\{COOH$ $C_6H_4\begin{cases}COOH\\OH\end{cases}$

Benzoësäure Paraoxybenzoësäure*)

$C_6H_5\{COH$

Benzaldehyd

$C_6H_4O_2$

Chinon (daraus Bromanil).

Der genetische Zusammenhang dieser Verbindungen ist ohne Weiteres klar. Man erhält also immer gewisse nächste primäre Spaltungs- oder Oxydationsproducte, und daneben eine ganze Reihe solcher, die secundär sind. Charakteristisch für die Proteïnstoffe sind nur die höchsten Glieder : Leucin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Tyrosin. Alle übrigen sind nur Abkömmlinge dieser. Man kann, glauben wir, nach den vorstehenden Resultaten die Versuche, die Proteïnstoffe durch Oxydationsmittel zu zersetzen, als ziemlich abgeschlossen betrachten.

Schwerlich wird man auf diesem Wege neue Aufklärungen erhalten und Verbindungen finden, die nicht unter die nächsten Verwandten der bisher beschriebenen gehörten.

Der Organismus indefs erzeugt noch besonders zwei Zersetzungsproducte, die künstlich aus den Proteïnstoffen noch nicht hergestellt werden konnten : die Harnsäure und den Harnstoff. Wir werden versuchen, Thatsachen aufzufinden, die für die Erklärung auch dieser Art von Umsetzung verwerthet werden können.

---

*) Daraus NO_2- und Cl-haltige Producte.

Ueber die Zeitdauer der Verdampfung und Wiederverdichtung fester Körper;

von *Alex. Naumann.*

Gelegentlich einer demnächst zu veröffentlichenden Untersuchung über Dissociationserscheinungen des carbaminsauren Ammoniums erwies sich die bis zum Eintritt der einer bestimmten Temperatur zugehörigen Zersetzungsspannung erforderliche Zeit, sowohl bei der Zunahme der Zersetzung durch Temperaturerhöhung als auch bei der theilweisen Wiedervereinigung der Zersetzungsproducte durch Temperaturerniedrigung, so überaus beträchtlich, dafs mir dem gegenüber einige Kenntnifs über die für Bildung von gesättigten Dämpfen fester Körper erforderliche Zeit, sowie über die Möglichkeit und etwaige Dauer des Bestehens *übersättigter* Dämpfe derselben wünschenswerth erschien.

Behufs Erlangung derselben habe ich Versuche ausgeführt mit dem bei 160° schmelzenden und unter gewöhnlichem Luftdruck bei 186° siedenden *Anderthalbchlorkohlenstoff* C_2Cl_6, und mit dem bei 79,2° schmelzenden und bei 218° siedenden *Naphtalin* $C_{10}H_8$, von welchen beiden Körpern nach den angestellten Beobachtungen besonders der erstere schon weit unterhalb seines Schmelzpunkts eine beträchtlichere Dampfspannung besitzt.

Der angewandte *Anderthalbchlorkohlenstoff* war durch Einwirkung von Chlor auf Buttersäure entstanden *), sublimirt und aus Aether umkrystallisirt.

*) Vgl. Naumann, diese Annalen CXIX, 120.

Zur Ermittelung der Verdampfungs- und Rückverdichtungszeit wurde zunächst die Anwendung des Hofmann'schen Dampfdichtebestimmungsapparats in seiner gewöhnlichen Form versucht. Nach Einbringung eines Krystalls von Anderthalbchlorkohlenstoff in das Vacuum desselben wurde Wasserdampf oder Alkoholdampf in den Mantel des Apparats eingeleitet. Das Quecksilber sank ziemlich rasch, aber es folgte auf dieses Sinken ein nachheriges geringes Steigen, welches der Ausdehnung der erst später ihrer ganzen innerhalb des Mantels befindlichen Länge nach erhitzten Quecksilbersäule zugeschrieben werden mufs. Beim Abkühlen des erhitzten Apparats durch oben eingegossenes, den Mantel durchfliefsendes kaltes Wasser sank umgekehrt das Quecksilber von der rasch erreichten Höhe nachträglich wieder etwas herab, in Folge der langsamer sich vollendenden Abkühlung der Quecksilbersäule. Aus diesen Beobachtungen war also zu schliefsen, dafs sowohl einerseits die Bildung eines gesättigten Dampfs des festen Anderthalbchlorkohlenstoffs von 100° oder von 78° in einem Vacuum von weniger als 17 CC. Rauminhalt, als auch andererseits beim Wiederabkühlen von diesen Temperaturen auf 15° die Rückkehr der Dampfspannung auf den dieser Temperatur entsprechenden Werth weniger Zeit erfordere, als die jedesmalige Temperaturveränderung der unterhalb des Vacuums befindlichen Quecksilbersäule von etwa 16 MM. Durchmesser und 640 bis 680 MM. Höhe.

Um demnach die gemäfs den vorbeschriebenen Beobachtungen jedenfalls geringe Zeitdauer der Herstellung des Gleichgewichtszustands sowohl bei der Verdampfung des Anderthalbchlorkohlenstoffs durch plötzliche Temperaturerhöhung, als auch bei der Rückverdichtung durch plötzliches Abkühlen in bestimmterer Weise zu erkennen, änderte ich

den Hofmann'schen Apparat in der Weise ab, dafs der Mantel nur wenig über diejenige Stelle des Rohrs herabging, bis zu welcher bei der höchsten Beobachtungstemperatur, bei 100°, nach vorgängigen Versuchen das Quecksilber sinken mufste. Es wurde dadurch nur ein kleiner Theil der Quecksilbersäule in unmittelbarer Nachbarschaft des Vacuums und fast gleichzeitig mit diesem bei der Untersuchung der Verdampfungszeit erhitzt und bei der darauf folgenden Untersuchung der Rückverdichtungszeit abgekühlt, in Folge dessen sich ein annähernd constanter Temperaturzustand des Apparats und insbesondere des Quecksilbers in viel kürzerer Zeit herstellte.

Die im Ueberschufs eingebrachte Substanz befand sich anfänglich auf der Oberfläche der Quecksilbersäule und später, nach einmal erfolgter Verdampfung bei höherer Temperatur, theilweise auch an den Wänden des Vacuums. Der Durchmesser des cylindrischen Glasrohrs betrug 16 MM. und der von Dampf erfüllte Raum hatte unter 17 CC. Inhalt.

Nachstehende Tabelle gewährt einen Ueberblick über eine der erhaltenen, in ihren Ergebnissen übereinstimmenden Beobachtungsreihen :

Zeitdauer der Verdampfung und Wiederverdichtung des Anderthalbchlorkohlenstoffs.

Temperatur und Zeitdauer.	Höhe der Quecksilbersäule.	Dampfvolum.
1 Minute nach Einbringung des Anderthalbchlorkohlenstoffkrystalls bei 15° . .	746,5 MM.	11,9 CC.
nach weiteren 5 Minuten	746,5	11,9
2 Minuten nach Durchströmung des kurzen Mantels durch Wasserdampf	716	16,8
nach weiteren 3 Minuten	715	16,4
später	715	16,4
1 Minute nach darauf folgendem Durchströmen von Wasser von 15°	745	12,1
nach weiteren 5 Minuten	745	12,1
2 Minuten nach Durchströmen von Alkoholdampf	732	13,9
nach weiteren 5 Minuten	732	13,9
1 Minute nach darauf folgendem Durchströmen von Wasser von 15°	745	12,1
nach weiteren 5 Minuten	745	12,1
2 Minuten nach Durchströmen von Wasserdampf	715	16,4
später	715	16,4

Es stellt sich mithin für den festen Anderthalbchlorkohlenstoff das Gleichgewicht der Dampfspannung im Vacuum unter den angegebenen Versuchsbedingungen her in 2 bis allerhöchstens 5 Minuten nach Durchströmung des kurzen Mantels durch Wasserdampf oder durch Alkoholdampf oder durch Wasser von 15°, in welcher Reihenfolge man auch die Temperaturen, 100°, 78°, 15° nach einander wechseln läfst. Der Eintritt der einer bestimmten Temperatur zugehörigen Dampfspannung erfordert also kaum längere Zeit, als die Temperaturveränderung selbst in Anspruch nimmt.

Aus den für die verschiedenen Versuchstemperaturen und ursprünglich vor Einbringung des Anderthalbchlorkohlenstoffs beobachteten Höhen der Quecksilbersäule berechnen sich unter Berücksichtigung der Barometerstandsänderung

und des annähernd ermittelten Betrags einer in der Entwickelung geringer Gasmengen beim Erhitzen liegenden Fehlerquelle folgende

Dampfspannungen des Anderthalbchlorkohlenstoffs C_2Cl_6.

bei 15°	bei 78°	bei 100°	Siedepunkt	Schmelzpunkt
< 1 MM.	13,5 MM.	31 MM.	182°	160°

Das ferner angewandte *Naphtalin* war kurze Zeit im Sieden erhalten worden und durch Abkühlen wieder erstarrt. Seine Verdampfungs- und Wiederverdichtungszeiten wurden für 19°, 78° und 100° in dem nämlichen Hofmann'schen Apparat mit entsprechend verkürztem Mantel bestimmt. Da der Schmelzpunkt des Naphtalins bei 79,2° liegt, so war es selbstverständlich bei 100° flüssig. Aber es blieb dasselbe auch bei darauf folgendem Abkühlen auf 78° noch geschmolzen und schlug sich in flüssigen Tröpfchen an den Wänden des Vacuums nieder, während es sonst bei 78° in festem Zustande verharrte, wenn die Temperatur von unten bis dahin aufstieg. Die übereinstimmenden Beobachtungswerthe für das Naphtalin von 78° beziehen sich demnach einerseits auf Dämpfe, welche sich aus der festen Aggregatform entwickelten und in diese übergingen, andererseits auf Dämpfe, welche der flüssigen Aggregatform entstammten und in diese zurückkehrten.

In nachfolgender Tabelle sind die Ergebnisse einer Versuchsreihe zusammengestellt, welche durch wiederholte Beobachtungen nach erneuter Beschickung des Apparats bestätigt wurden :

Zeitdauer der Verdampfung und Wiederverdichtung des Naphtalins.

Temperatur und Zeitdauer.	Höhe der Quecksilbersäule.	Besondere Bemerkungen.
Vor Einbringung des Naphtalins	749,5 MM.	
Nach Einbringung des Naphtalins	747,5	
Einige Minuten nach Durchströmung des kurzen Mantels durch Alkoholdampf .	740,5	Das Naphtalin blieb *fest bei 78°*.
später	740,5	
Sofort nach Durchströmen von Wasser von 19°	747,5	
später	747,5	
1 Minute nach Durchströmen von Wasserdampf	729	Das Naphtalin war geschmolzen.
nach weiterer 1 Minute . .	728,5	
nach weiteren 2 Minuten . .	728,5	
2 Minuten nach darauf folgendem Durchströmen von Alkoholdampf	740	Das Naphtalin blieb *geschmolzen bei 78°* und schlug sich in flüssigen Tröpfchen an den Wänden des Vacuums nieder.
nach weiteren 2 Minuten . .	740,5	
später	740,5	
Einige Minuten nach darauf folgendem Durchströmen von Wasser von 19°	747,5	
2 Minuten nach Durchströmen von Wasserdampf . . .	729	Das Naphtalin war geschmolzen.
später	729	

Demnach tritt auch bei dem Naphtalin im Vacuum unter den oben bezeichneten Versuchsbedingungen die einer bestimmten Temperatur zugehörige Dampfspannung in kaum längerer Zeit ein, als die Temperaturveränderung selbst in Anspruch nimmt, sei dasselbe nun in fester oder flüssiger Form vorhanden. Zugleich zeigt es sich, dafs die Dampfspannung des bei 78° festen Naphtalins die gleiche ist wie diejenige des bei 78° noch flüssigen, überschmolzenen Naphtalins, dafs also die Spannung der Dämpfe von der Aggregatform unabhängig ist.

Aus den in vorstehender Tabelle niedergelegten Beobachtungswerthen ergeben sich folgende :

Dampfspannungen des Naphtalins $C_{10}H_8$:

bei 19°	bei 78° in fester Form	bei 78° in flüssiger Form	bei 100° in flüssiger Form	Siedepunkt	Schmelzpunkt
2 MM.	9 MM.	9 MM.	20,5 MM.	218°	79,2°

Die allgemeineren Ergebnisse vorbeschriebener Untersuchungen sind in nachstehenden Sätzen zusammengefafst :

1) Nach den Beobachtungen am Anderthalbchlorkohlenstoff und am Naphtalin ist die Zeitdauer bis zum Eintritt des Gleichgewichts der Dampfspannung fester Körper im Vacuum bei Temperaturänderungen sehr kurz.

2) Es zeigt sich am Naphtalin, dafs die Dämpfe derselben Substanz bei derselben Temperatur die gleiche Spannung besitzen, unabhängig davon, ob sie aus der festen oder aus der flüssigen Aggregatform sich entwickeln und in solche übergehen *).

Giefsen, 14. Juli 1871.

---

*) Mit letzterem Ergebnifs stehen in Einklang frühere Versuchsresultate von Regnault, welcher aus der Untersuchung der Dampfspannungen von Eis und Wasser, Benzol, Aethylenbromid, Essigsäure, Cyanchlorid und des Chlorkohlenstoffs CCl_4 den Schlufs zieht, dafs der Uebergang eines Körpers vom festen in den flüssigen Zustand keine merkliche Aenderung in der Spannungscurve der Dämpfe hervorbringe, sondern dafs diese Curve eine vollkommene Regelmäfsigkeit vor und nach der Umwandlung bewahre (Mémoires de l'académie des sciences de l'institut impérial de France t. XXVI, p. 751—760; im Ausz. Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1863, 73).

Ueber die Hydrate des Magnesiumoxychlorids;

von *C. Bender.*

Die hydraulischen Eigenschaften der reinen Magnesia sind schon lange bekannt. Michaelis giebt in seinem vortrefflichen Werke „über die hydraulischen Mörtel“ S. 42 bis 46 darüber eine kurze geschichtliche Uebersicht, auf welche ich verweise, um mich gleich zu einer Mittheilung Sorel's *) zu wenden, welcher zuerst zeigte, dafs die hydraulischen Eigenschaften der Magnesia durch die Gegenwart einer Lösung von Chlormagnesium in bedeutendem Grade gesteigert werden.

Wird die im Handel vorkommende *Magnesia usta* in einem hessischen Tiegel dem Feuer eines gewöhnlichen Steinkohlenofens ausgesetzt, so verwandelt sich das leichte staubige Pulver in ein dichteres, welchem nun die Eigenschaft zukommt, unter gewissen Bedingungen mit Wasser gut erhärtende Verbindungen zu bilden. Zu dem Ende rührt man das Pulver mit einer concentrirten Lösung von Chlormagnesium (20 bis 30° Beaumé) zu einem dicken Teige an und überläfst es dann sich selber. Der Teig wird nach einigen Stunden trocken und hart, in Folge der Bildung eines Hydrats.

Sorel scheint die chemische Natur des bei der Erhärtung sich bildenden Hydrats nicht weiter studirt zu haben; er schreibt in der citirten Abhandlung die grofse Erhärtungsfähigkeit, hervorgerufen durch den Eintritt von Chlormagnesium, der Bildung eines basischen Magnesiumoxychlorids zu. Es schien mir interessant, dieses näher zu untersuchen,

*) Compt. rend. LXV, 102; Jahresber. f. Chemie u. s. w. f. 1867, 915.

die Aufgabe und Wirkung des Chlormagnesiums dabei zu ermitteln und gebe ich die Resultate meiner Untersuchungen in Folgendem.

Als Untersuchungsobject diente eine auf die angegebene Weise bereitete, sechs Monate an der Luft erhärtete Probe. Dieselbe direct einer Analyse unterworfen ergab in pC.:

		1)	2)
A.	Magnesia	40,03	40,20
	Chlor	10,49	10,53
	Kohlensäure	7,94	7,68.

Ein anderes Stückchen derselben gröfseren Probe zeigte folgende Zusammensetzung:

		1)	2)
B.	Magnesia	40,99	—
	Chlor	9,53	—
	Kohlensäure	10,325	10,337.

Rechnen wir jedesmal die gefundene Menge Chlor in Chlormagnesium um, so erhalten wir im Mittel aus den beiden ersten Analysen:

Magnesia	34,24
Kohlensäure	7,81
Magnesiumchlorid	14,06
Wasser	43,89
	100,00.

Die beiden letzten Analysen zeigen jedoch folgende Verhältnisse an:

Magnesia	35,50
Kohlensäure	10,33
Magnesiumchlorid	12,75
Wasser	41,42
	100,00.

Aus den gefundenen analytischen Resultaten läfst sich ohne Schwierigkeit eine chemische Formel berechnen, wenn die gefundene Menge Kohlensäure nebst der ihr entsprechenden äquivalenten Menge Magnesia ($MgOCO_2$) in Abzug

gebracht wird. In diesem Falle gelangt man zu der Formel: $MgCl_2 + 5MgO + 17H_2O$.

	berechnet	gefunden 1)	gefunden 2)
Magnesiumchlorid	15,80	16,52	15,88
Magnesia	33,27	31,89	32,52
Wasser	50,93	51,58	51,58.

Es erscheint mir kein Zweifel darüber, dafs die Verbindung, welche entsteht, wenn stark gebrannte Magnesia mit einer concentrirten Lösung von Chlormagnesium zu einem Teige angemacht wird, eine *chemische Verbindung* ist. Die Uebereinstimmung der berechneten mit den gefundenen Werthen ist allerdings wenig befriedigend, vergegenwärtigen wir uns jedoch, dafs die Verbindung durch Vereinigung eines festen Körpers mit einer Flüssigkeit entstand, dafs die als gefunden bezeichneten Werthe doch eigentlich aus den Analysen umgerechnete Werthe sind, in welchen die Untersuchungsfehler vergröfsert wieder erscheinen, so werden wir von vornherein keine so grofse Uebereinstimmung in den berechneten und gefundenen Werthen erwarten dürfen. Die Zahlen der verschiedenen Analysen zeigen jedoch immerhin deutlich an, dafs die Wirkung der Kohlensäure der Luft eine ganz bestimmte Grenze nicht überschreitet. Sie läfst stets unberührt die Verbindung von angegebener Formel, was nicht stattfinden könnte, wären in der erhärteten Masse die Hydrate von Chlormagnesium und Magnesia nur mit einander gemengt, nicht in chemischer Verbindung.

Die Probe, deren analytische Resultate in A angegeben sind, ward bezüglich ihres Verhaltens zu höherer Temperatur weiter untersucht.

Ueber Schwefelsäure getrocknet verlor dieselbe 7,13 pC. Wasser, was genau drei Moleculen Wasser entspricht, daher obige Formel übergeht in:

I. $MgCl_2 + 5MgO + 14H_2O$.

Bei einer Temperatur von 100° C. verlor die lufttrockene Probe 22,30 pC. Wasser und bei 150 bis 180° C. 28,06 pC. Wasser. Die bei diesen Temperaturen entweichenden Wassermengen stehen in einem durch Moleculargewichtszahlen ausdrückbaren Verhältnifs, und zwar bleiben bei diesen Temperaturen folgende Verhältnisse bestehen :

I (100°). $MgCl_2 + 5\,MgO + 8\,H_2O$

	berechnet	gefunden
Wasser	32,80	34,38.

I (150 bis 180°). $MgCl_2 + 5\,MgO + 6\,H_2O$

	berechnet	gefunden
Wasser	26,79	27,75.

Beide Thatsachen stützen weiter die Ansicht von dem Vorhandensein einer engeren Verbindung zwischen Chlormagnesium und Magnesia. Wäre das Hydrat des Chlormagnesiums z. B. für sich bestehend vorhanden, so könnte ein Erhitzen auf 150° C. ohne Zersetzung nicht erfolgen, denn die Verbindung $MgCl_2 + 6\,H_2O$ beginnt schon bei 106° sich zu zersetzen. Ich habe mich durch eine Chlorbestimmung vor und nach dem Erhitzen des vorliegenden Körpers davon überzeugt, dafs keine Zersetzung des Chlormagnesiums eingetreten war.

Die angegebene Verbindung läfst sich somit betrachten als das Hydrat eines basischen Magnesiumoxychlorids (was schon Sorel bemerkt), dessen nähere Constitution jedoch noch weiter zu ermitteln ist. In diesem Sinne sind die folgenden Untersuchungen unternommen.

Wird Probe A oder B mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur behandelt, so tritt ein Theil des Chlormagnesiums aus. Auch durch das sorgfältigste Auswaschen mit kaltem Wasser ist man jedoch nicht im Stande, alles Chlormagnesium zu entfernen, es geht genau die Hälfte desselben in die weiter unten beschriebene Verbindung über. Wie vorher

der Wirkung der Kohlensäure ein genau bestimmtes Ziel gesetzt war, so besteht hier für die Wirkung des Wassers eine eben so genaue Grenze. Das von dem Wasser nicht angegriffene Product hatte, über Schwefelsäure getrocknet, die Zusammensetzung :

Magnesia	42,04
Kohlensäure	11,60
Chlormagnesium	8,46
Wasser	37,90
	100,00.

Es entspricht der Formel :

II. $MgCl_2 + 9\,MgO + 24\,H_2O$

	berechnet	gefunden
Chlormagnesium	10,71	10,86
Magnesia	40,58	40,46
Wasser	48,70	48,67.

Beim Erhitzen von II auf 100° C. entweichen 14,43 pC. Wasser, beim Erhitzen auf 150 bis 180° 21,93 pC. Wasser. Die bei diesen Temperaturen bestehenden Verbindungen sind ausgedrückt durch

II (100°). $MgCl_2 + 9\,MgO + 15\,H_2O$

	berechnet	gefunden
Wasser	37,24	36,99.

II (150 bis 180°). $MgCl_2 + 9\,MgO + 10\,H_2O$

	berechnet	gefunden
Wasser	28,34	28,54.

Wird die Verbindung II mit kochendem Wasser längere Zeit behandelt, so tritt sämmtliches Chlormagnesium aus; es hinterbleibt nach sorgfältigem Auswaschen auf dem Filter eine Verbindung von folgender Zusammensetzung :

	1)	2) (andere Probe)
Magnesia	56,71	55,42
Kohlensäure	14,49	17,65
Wasser	28,80	26,93
	100,00	100,00.

Beide Analysen führen zu der unzweifelhaften chemischen Formel:

III. $2MgO + 3H_2O$ (über Schwefelsäure getrocknet)

	berechnet	gefunden 1)	gefunden 2)
Magnesia	59,70	60,17	59,38
Wasser	40,30	39,82	40,30.

Bei 100° C. verliert III äufserst schwierig an Gewicht. Die Probe, deren Resultate in der vollständigen Analyse 2 (andere Probe) angeführt sind, verlor hierbei 2,1 pC. Wasser, eine Menge, welche jedoch noch keinem Molecul entspricht. Bei 150 bis 180° C. betrug die entweichende Wassermenge 4,3 pC. Zwei Molecule von der Formel III treten hierbei unter Verlust von einem Molecul Wasser zu einem complicirten Molecul zusammen und geben

III (150 bis 180°). $4MgO + 5H_2O$

	berechnet	gefunden
Wasser	36,00	36,50.

Die Verbindungen I, II, III sind, wenn zu Anfang ein Pulverisiren unterlassen wurde, starre feste Körper von der Härte und Widerstandsfähigkeit eines guten Sandsteins, von prachtvoll weifsem Ansehen und polirfähig. Wasser von gewöhnlicher Temperatur, sowie kochendes Wasser, beide vermögen nicht die Cohäsionskraft aufzuheben.

Die Verbindung III entspricht in diesem Zustande einem Mineral, Brucit genannt. Uebereinstimmend in der Eigenschaft, durch Kohlensäure nur schwierig angegriffen zu werden, unterscheiden sich beide durch die chemische Zusammensetzung, welche beim Brucit durch die Formel $MgOH_2O$ ausdrückbar ist.

Wenn genannte Verbindung nicht krystallisirt erscheint, so hat diefs jedenfalls seinen Grund in der verhältnifsmäfsig raschen Bildungsweise derselben. Wäre man im Stande, was nicht aufser dem Bereich der Möglichkeit liegt, die

Einwirkung der Chlormagnesiumlösung auf Magnesia und zuletzt die Einwirkung des Wassers auf das Oxychlorid beliebig zu mäfsigen, so dafs Bildung und Zersetzung der Verbindung allmälig vor sich gehen, so würde man wohl auch im Stande sein, das Hydrat in Krystallen zu erhalten. Hierfür spricht die Beobachtung Sainte-Claire Deville's*), welcher aus dichter Magnesia, erhalten durch Erhitzen von Chlormagnesium, bei längerer Einwirkung des Wassers ein festes Magnesiahydrat von gröfserer Härte wie Marmor erhielt. Es zeigte sich durchscheinend in dünnen Flächen und deutlich krystallisirt in seinen inneren Drusenräumen. Dabei hatte es die Zusammensetzung des Brucits und zugleich dessen Widerstandsfähigkeit gegen die Kohlensäure der Luft.

Gestützt auf die Formeln der Verbindungen I, II, III und die Zusammensetzung ihrer Derivate bei den Temperaturen 100, 150 bis 180° C. kann man I und II als aus zwei Gliedern zusammengesetzt betrachten. Das eine Glied oder die eine Gruppe bildet das Hydrat der Magnesia, entweder $2MgO + 3H_2O$ oder $4MgO + 5H_2O$, das andere Glied ist, je nach der bestehenden Temperatur, ein Hydrat des Magnesiumoxychlorids oder das Oxychlorid selber ohne Wasser. Eine übersichtliche Zusammenstellung wird dieses klar darthun. Die hierbei auftretenden Verhältnisse machen es wahrscheinlich, dafs der Verbindung I die doppelte Molecularformel zukommt, und wir haben alsdann:

I (verdoppelt). $2\{MgCl_2 + MgO\} + 16\,H_2O + 4\{2\,MgO + 3\,H_2O\}$.

II. $\{MgCl_2 + MgO\} + 12\,H_2O + 4\{2\,MgO + 3\,H_2O\}$.

III. $4\{2\,MgO + 3\,H_2O\}$.

Die bei 100° C. getrockneten Verbindungen stehen dann in folgender Beziehung zu einander:

*) Compt. rend. LXI, 975.

I (100° verdoppelt). $2\{MgCl_2 + MgO\} + 4H_2O + 4\{2MgO + 3H_2O\}$.

II (100°). $\{MgCl_2 + MgO\} + 3H_2O + 4\{2MgO + 3H_2O\}$.

III (100°). $4\{2MgO + 3H_2O\}$.

Die bei 150–180° getrockneten Verbindungen zeigen folgende Beziehungen :

I (150-180° verdop.). $2\{MgCl_2 + MgO\} + 2H_2O + 2\{4MgO + 5H_2O\}$.

II (150-180°). $\{MgCl_2 + MgO\} + 0H_2O + 2\{4MgO + 5H_2O\}$.

III (150-180°). $2\{4MgO + 5H_2O\}$.

Aus jeder der drei Abtheilungen geht, wenn man von dem Wassergehalte abstrahirt, eine Zusammensetzungsdifferenz $\{MgCl_2 + MgO\}$ bei je zwei Gliedern hervor. Die engere Verbindung $\{2MgO + 3H_2O\}$ erhält sich unverändert in der ersten und zweiten Abtheilung und geht in der veränderten Gestalt $\{4MgO + 5H_2O\}$ in die dritte Abtheilung über.

Die angeführten Formeln stellen nur die Beziehungen der einzelnen Verbindungen untereinander übersichtlich dar. Sie sollen jedoch nicht die Phasen der successiven Zersetzung mit kaltem und warmem Wasser geradezu repräsentiren, denn nach ihnen müfste jedesmal die Verbindung $MgCl_2 + MgO$ in Lösung gehen, was nicht stattfindet. Dafs übrigens eine engere Verbindung von Magnesia mit Chlormagnesium in der Form $MgCl_2 + MgO$ in diesen Verbindungen angenommen werden mufs, beweist ihr Verhalten bei 150 bis 180° C. und das Verhalten des Hydrats $2MgO + 3H_2O$ bei den nämlichen Temperaturen.

Will man auf genannte Verbindungen Constitutionsformeln anwenden, so gelingt dieses nur bei den, bei 150 bis 180° C. getrockneten Körpern, und in diesem Falle unter der Annahme, dafs das Atom Magnesium vierwerthig sei, wonach beispielsweise die Verbindung $4MgO + 5H_2O$ die symmetrische Formel :

$$O\begin{cases}MgH(OH)_2\\MgH(OH)\\MgH(OH)\\MgH(OH)_2\end{cases}$$

erhalten würde. Wenn auch viele der Magnesiumverbindungen nicht gegen diese Annahme sprechen, so bleiben doch Betrachtungen hierüber so lange unfruchtbar, als noch Zweifel über die wirklichen Moleculargröfsen der Magnesiumverbindungen gestattet sind.

Basel, im August 1870.

Ueber Allantoïn und davon abgeleitete Körper *);

von *E. Mulder.*

Bereitung von Allantoïn nach Liebig und Wöhler. — Zur Bereitung von Allantoïn wird, wie bekannt, die Methode von Liebig und Wöhler **), bestehend in einer Oxydation von Harnsäure mit Bleisuperoxyd, durchgehends angewendet. Was diese Methode betrifft, so bekommt man mehr Allantoïn, wenn mehr Wasser wie gewöhnlich, und zwar auf 25 Grm. Harnsäure ungefähr ein Liter, genommen wird. Noch besser ist es, die Harnsäure nach Hinzufügung von Wasser mit ein wenig Bleisuperoxyd allmälig zu erhitzen, bis Zersetzung stattgefunden hat, dann zu filtriren, dem Zurückbleibenden abermals Wasser und etwas Bleisuperoxyd zuzufügen u. s. w.,

*) Aus „Scheikundige Aanteekeningen" uitgegeven door E. Mulder, Deel II, Afl. 1, pag. 1; vom Verfasser mitgetheilt.

**) Diese Annalen XXVI, 244.

bis keine Decomposition des Superoxyds mehr eintritt. Die gröfste Quantität Allantoïn bekam ich jedoch durch Zersetzung von Harnsäure mit Bleisuperoxyd bei gewöhnlicher Temperatur; 100 Grm. Harnsäure wurden in einem Becherglas mit 1 bis 2 Liter Wasser angerührt, ein wenig Essigsäure zugefügt und allmälig die nöthige Quantität Superoxyd zugesetzt. Das Becherglas wurde in helles Tageslicht gestellt.

Die Essigsäure hat den Zweck die Decomposition einzuleiten, welche durch das Licht befördert wird. Für 100 Grm. Harnsäure braucht man das Superoxyd von ungefähr 1,5 Kilogrm. Mennige. Harnsäure und Superoxyd werden nicht getrocknet. Wenn die Zersetzung stattgefunden hat, wird die Masse erhitzt, filtrirt und der Rückstand wiederholt mit warmem Wasser extrahirt; das Filtrat wird nach Zusatz von ein wenig Essigsäure eingedampft. Das Allantoïn setzt sich dann beim Erkalten ab, und die Mutterlauge giebt nach weiterem Eindampfen noch mehr. Nach dem Eindampfen mufs die warme Lösung oft filtrirt werden, um Unreinigkeiten zu beseitigen. Man bekommt so von 100 Grm. Harnsäure nach Umkrystallisation 30 bis 32 Grm. reines Allantoïn.

Man pflegt anzunehmen, das Allantoïn entstehe aus der Harnsäure nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Harnsäure}}{C_5H_4N_4O_3} + H_2O + O = \underset{\text{Allantoïn}}{C_4H_6N_4O_3} + CO_2.$$

100 Grm. Harnsäure sollten dann ungefähr 92 Grm. Allantoïn geben; die geringere Ausbeute erklärt man gewöhnlich durch die Annahme, ein Theil des Allantoïns werde durch das Superoxyd weiter zersetzt:

$$\underset{\text{Allantoïn}}{C_4H_6N_4O_3} + 2H_2O + O = \underset{\text{Harnstoff}}{2\,CH_4N_2O} + \underset{\text{Oxalsäure}}{C_2H_2O_4}.$$

Allantoïn wird jedoch durch Bleisuperoxyd bei gewöhnlicher Temperatur *nicht* merkbar und selbst in der Wärme äufserst schwierig zersetzt. Für die Erkenntnifs des Pro-

cesses der Allantoïnbildung wäre es von Wichtigkeit, die Quantität Superoxyd zu kennen, welche die Harnsäure zur Umwandlung in Allantoïn braucht; aber diese ist schwer zu bestimmen, da Oxalsäure entsteht, welche das Superoxyd zersetzt.

Nach Gibbs *) soll Dialursäure mit NO_2H, die oxydirend wirkt, Allantoïn geben:

$$\underset{\text{Dialursäure}}{2\,C_4H_4N_2O_4} + 4\,O = \underset{\text{Allantoïn}}{C_4H_6N_4O_3} + 4\,CO_2 + H_2O.$$

Wenn die Kohlensäure von Oxalsäure abstammt, kann die Gleichung sein:

$$\underset{\text{Dialursäure}}{2\,C_4H_4N_2O_4} + H_2O + 2\,O = \underset{\text{Allantoïn}}{C_4H_6N_4O_3} + \underset{\text{Oxalsäure}}{2\,C_2H_2O_4}.$$

Bleisuperoxyd scheint in ähnlicher Weise auf Harnsäure einzuwirken, so dafs die Reactionen, wonach Allantoïn entsteht, wären:

a) $\underset{\text{Harnsäure}}{2\,C_5H_4N_4O_3} + 4\,H_2O = \underset{\text{Dialursäure}}{2\,C_4H_4N_2O_4} + \underset{\text{Harnstoff}}{2\,CH_4N_2O}.$

b) $\underset{\text{Dialursäure}}{2\,C_4H_4N_2O_4} + H_2O + 2\,O = \underset{\text{Allantoïn}}{C_4H_6N_4O_3} + \underset{\text{Oxalsäure}}{2\,C_2H_2O_4}.$

Harnsäure entsteht dann auch wahrscheinlich bei Einwirkung von Cyanamid auf Dialursäure (oder dialursaures Ammoniak):

$$\underset{\text{Dialursäure}}{3\,CO.2NH.CH.HO} + CN.NH_2 = H_2O + \underset{\text{Harnsäure}}{3\,CO.3NH.CH.CN}.$$

Da bei Decomposition von Harnsäure mit Salpetersäure unter Aufnahme von Wasser Harnstoff und Dialursäure entstehen, so mufs angenommen werden, dafs Dialursäure durch Sauerstoff in Alloxantin übergeht, und durch mehr Sauerstoff in Alloxan. — Bei der Bildung von Allantoïn aus Harnsäure ist die erste Reaction die nämliche, es entstehen Dialursäure ($C_4H_4N_2O_4$) und Harnstoff (CH_4N_2O), und die zweite Reaction

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft II, 341.

beruht dann darin, dafs $2C_4H_4N_2O_4$ geben $C_4H_6N_4O_3$ und $2C_2H_2O_4$. 100 Grm. Harnsäure sollten danach 46 Grm. Allantoïn geben müssen, was sich der erhaltenen Ausbeute von 30 bis 32 Grm. einigermafsen nähert.

Salpetersaures Allantoïn. — Nach Pelouze *) soll durch Einwirkung von Salpetersäure von 1,2 bis 1,4 spec. Gewicht, auf Allantoïn nach Auflösung und Eindampfung im Wasserbad eine Säure von der Zusammensetzung $C_{10}H_7N_4O_9$ (*Allanturs̈äure*) erhalten werden. Dieser Chemiker theilt leider weder analytische Resultate mit, noch die Methode, nach welcher durch ihn die Säure abgesondert wurde.

Die Einwirkung von Salpetersäure auf Allantoïn ist ziemlich complicirt. In erster Linie verbindet sich Allantoïn mit dieser Säure.

2 Grm. Allantoïn gut feingerieben wurden mit ungefähr 3 Grm. gewöhnlicher Salpetersäure übergossen, wobei die Masse aufquillt, und während einiger Wochen unter einen Exsiccator mit Kalk gesetzt. Man bekommt so eine anscheinend amorphe Materie, eine Verbindung von Allantoïn mit Salpetersäure $C_4H_6N_4O_8$, NO_3H.

0,2975 Grm. gaben 0,244 CO_2 und 0,0945 H_2O.

0,2431 Grm. gaben 64 CC. Stickstoff bei 12° und 757 MM. Barometerstand.

100 Theile enthalten demnach :

	Gefunden	Berechnet nach $C_4H_6N_4O_8$, NO_3H
Kohlenstoff	22,0	21,7
Wasserstoff	3,5	3,1
Stickstoff	31,1	31,6.

Die Verbindung wird durch Wasser zersetzt und Allantoïn krystallisirt aus; auch Alkohol zersetzt dieselbe und hinterläfst Allantoïn.

*) Ann. chim. phys. [3] VI, 63.

Nach Auflösung in Wasser wird dieselbe durch Bleiessig *nicht* präcipitirt, ein Beweis, wie man später sehen soll, dafs keine Zersetzungsproducte von Allantoïn zugegen sind.

Allantoïn verbindet sich auch mit Schwefelsäure, diese Verbindung wurde jedoch nicht analysirt. Bis jetzt war, wie bekannt, eine Verbindung von Allantoïn mit Säure noch nicht dargestellt worden.

Allansäure. — Methode A. Allantoïn wird unter Erwärmung auf einem Wasserbad sehr leicht aufgelöst von gewöhnlicher Salpetersäure (spec. Gewicht ungefähr 1,35). Nach dem Eindampfen bleibt eine zähe Masse zurück, welche beim Erkalten hart wird, durchscheinend und amorph ist. Wird diese in wenig Wasser aufgelöst, so setzt sich nach einiger Zeit ein Körper ab, der Anfangs warzenförmig, durch Umkrystallisiren in schön sternförmig gruppirten Nadeln erhalten wird. Er wurde zuerst zwischen Filtrirpapier, dann in einem Strome trockener Luft bei 110° getrocknet.

I. 0,1665 Grm. gaben 0,14 CO_2 und 0,043 H_2O.

II. 0,1655 Grm. gaben 49,5 CC. Stickstoff bei 11° und 753 MM. Barometerstand.

In 100 Theilen :

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	$C_4H_5N_5O_5$
Kohlenstoff	22,8	—	23,6
Wasserstoff	2,9	—	2,4
Stickstoff	—	35,28	34,4.

Die aus der wässerigen Lösung ausgeschiedenen Nadeln enthalten Krystallwasser. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_4H_5N_5O_5 + H_2O$.

0,2842 Grm. verloren bei 100° an Gewicht 0,0232.

	Gefunden	Berechnet $C_4H_5N_5O_5 + H_2O$
Wasser	8,02	8,1.

Nach dem Trocknen bei 110° in Wasser aufgelöst, krystallisirt der Körper in der ursprünglichen Form wieder aus.

Das Trocknen verursacht jedoch, wie es scheint, ein wenig Zersetzung, in Folge der Einwirkung des freiwerdenden Wassers. Beim Eindampfen nämlich einer wässerigen Auflösung wird dieser Körper allmälig zersetzt.

Er besitzt saure Reaction. In kaltem Wasser ist er wenig löslich, sehr löslich dagegen bei gewöhnlicher Temperatur in ammoniakhaltendem Wasser, welche Auflösung beim Stehen ein Ammoniaksalz in wohlausgebildeten Prismen absetzt. Dieses wurde nach dem Trocknen im Exsiccator der Analyse unterworfen.

I. 0,2498 Grm. gaben 0,204 CO_2 und 0,086 H_2O.

II. 0,1328 Grm. gaben 44,5 CC. Stickstoff bei 19° und 766 MM. Barometerstand.

In 100 Theilen :

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	$C_4H_5N_5O_5$, NH_3
Kohlenstoff	22,2	—	21,8
Wasserstoff	3,8	—	3,6
Stickstoff	—	38,8	38,2.

Das Salz ist nicht explosiv. Hat jedoch die Zersetzung beim Erhitzen auf einem Platinblech angefangen, so pflanzt sich dieselbe durch die ganze Masse fort.

Wird eine concentrirte Auflösung dieses Salzes mit Salzsäure versetzt, so krystallisirt die freie Säure, die ich *Allansäure* nennen will, bald in der ursprünglichen Form aus, nämlich in concentrisch gruppirten Nadeln.

Die Allansäure zersetzt sich erst bei 210 bis 220°, ohne vorher zu schmelzen. Mit Indigolösung und Salzsäure bewirkt sie keine Entfärbung. Beim Erhitzen auf dem Platinblech tritt Verkohlung ein; bei Zersetzung in einem Proberöhrchen werden keine rothen Dämpfe wahrgenommen. Sie giebt mit untersalpetersäurehaltiger Salpetersäure keine Gasentwickelung, die wässerige Auflösung wird nicht präcipitirt durch Cl_2Ca, auch nicht nach Zusatz von Ammoniak. Sal-

petersaures Silber giebt kein Präcipitat, wohl aber nach Zusatz von Ammoniak; eben so giebt allansaures Ammoniak mit salpetersaurem Silber einen amorphen Niederschlag, der sich in etwas erwärmtem Wasser auflöst, um beim Erkalten ein krystallinisches Salz von der Zusammensetzung $C_4H_4AgN_5O_5 + H_2O$ abzusetzen.

0,1046 Grm. hinterliefsen beim Glühen 0,0343 Silber.

In 100 Gewichtstheilen:

	Gefunden	Berechnet $C_4H_4AgN_5O_5 + H_2O$
Silber	32,7	32,9.

Die ammoniakalische Auflösung dieses Silbersalzes zersetzt sich am Licht unter Abscheidung von Silber.

Allansäure wird nicht präcipitirt durch Bleizucker, aber durch Bleiessig. Ein bei fractionirter Fällung zuerst, also ohne Ueberschufs von Bleiessig, niederfallendes Bleisalz wurde analysirt, nachdem es bei 100° in einem Strom trockener Luft getrocknet war; seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_4H_4PbN_5O_5$, PbHO.

0,4341 Grm. gaben 0,1795 CO_2 und 0,0535 H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet $C_4H_4PbN_5O_5$, PbHO
Kohlenstoff	11,2	11,2
Wasserstoff	1,3	1,1.

In Wasser zertheilt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt gab das Filtrat nach dem Eindampfen bei *gewöhnlicher Temperatur* wieder gut krystallisirte Allansäure, nicht so beim Eindampfen auf dem Wasserbad, wobei andere Körper entstehen.

Methode B. — Die Quantität Allansäure, welche man nach Methode A bekommt, ist gering. Ich suchte daher nach einer besseren Bereitungsweise. Zu fein geriebenem Allantoïn wurde in einem durch Wasser abgekühlten Schälchen allmälig unter Umrühren Salpetersäure gegeben, welche

viel Untersalpetersäure enthielt, bis Auflösung stattgefunden hatte. Die Untersalpetersäure wird hierbei zersetzt. Die so erhaltene Lösung wurde unter einen Trichter auf ein Schälchen mit Wasser gesetzt und so einige Zeit stehen gelassen, wonach sich eine Krystallkruste abschied. Letztere wurde nach Abfliefsen der Mutterlauge mit ein wenig Wasser gewaschen, fein gerieben und in Wasser unter gelindem Erwärmen aufgelöst. Es setzt sich dann ein schön krystallisirter Körper ab, der die Eigenschaften der *Allansäure* besitzt. Man bekommt von dieser Säure ungefähr halb so viel, als man Allantoïn angewendet hatte. Aus 100 Grm. Harnsäure können also nach Umsetzung in Allantoïn leicht 15 Grm. Allansäure erhalten werden. Nach dem Trocknen zwischen Filtrirpapier wurde sie analysirt.

0,331 Grm. gaben 0,2648 CO_2 und 0,1038 H_2O.

0,2562 Grm. gaben 68,5 CC. Stickstoff bei 11° und 769 MM. Barometerstand.

In 100 Theilen :

	Gefunden	Berechnet $C_4H_5N_5O_5 + H_2O$
Kohlenstoff	21,8	21,7
Wasserstoff	3,4	3,1
Stickstoff	32,2	31,6.

Die Allansäure wird beim Erhitzen in einem Röhrchen im Oelbad bei ungefähr 90° matt, unter Absetzen von Wasserbeschlag. Schon bei gewöhnlicher Temperatur verlieren die Krystalle allmälig das Krystallwasser.

Merkwürdig ist, dafs *salpetersaures Allantoïn* und *Allansäure isomer* sind, denn :

$$C_4H_6N_4O_3,\ NO_2H = C_4H_5N_5O_5 + H_2O.$$

Läfst man eine kalt bereitete Auflösung von Allantoïn in farbloser Salpetersäure längere Zeit stehen, so setzt sich auch eine Krystallkruste ab. Beim Umkrystallisiren derselben bekommt man jedoch ein Gemenge von Allansäure und Allan-

toïn, welche durch Zufügen von Wasser und etwas Ammoniak leicht zu trennen sind.

Oben wurde die Analyse eines basischen Bleisalzes mitgetheilt. Anfangs scheint jedoch beim Präcipitiren ein neutrales Salz zu entstehen, denn das Präcipitat war schwer auszuwaschen; das Waschwasser gab sehr lange ein Präcipitat mit Bleiessig. Um ein neutrales Bleisalz und wo möglich ein krystallisirtes zu bekommen, wurde zu Allansäure ein wenig Wasser hinzugefügt, so dafs sich blofs ein Theil auflöste, und nun von Zeit zu Zeit etwas Bleizucker zugesetzt, wobei allmälig eine warzenförmige Masse entstand. Nach dem Trocknen zwischen Filtrirpapier wurde es analysirt.

0,5916 Grm. gaben 0,3225 CO_2 und 0,1001 H_2O.

0,3015 Grm. gaben 0,104 Bleioxyd.

0,325 Grm. gaben 65 CC. Stickstoff bei 20° und 754 MM. Barometerstand.

Das Salz verlor beim Erhitzen bis 130° nichts an Gewicht. Auf 100 Gewichtstheile hat man :

	Gefunden		Berechnet $C_4H_4PbN_5O_5 + H_2O$
Kohlenstoff	14,8	—	14,8
Wasserstoff	1,8	—	1,8
Stickstoff	—	22,1	21,6
Blei	—	32,0	31,9.

Ein Bleisalz, erhalten durch Präcipitiren von Allansäure mit einem Ueberschufs von Bleiessig und Trocknen in einem Luftstrome bei 100°, hat die Zusammensetzung $2\,C_4H_4PbN_5O_5$, $5\,PbHO$.

0,26 Grm. gaben 0,0785 CO_2 und 0,03 H_2O.

0,4913 Grm. gaben 47 CC. Stickstoff bei 12° und 766 MM. Barometerstand.

In 100 Theilen :

	Gefunden	Berechnet $2\,C_4H_4PbN_5O_5$, $5\,PbHO$
Kohlenstoff	8,2	7,9
Wasserstoff	1,2	1,0
Stickstoff	11,4	11,5.

Man scheint hier eine Verbindung oder ein Gemenge von $C_4H_4PbN_5O_5$, 2 PbHO und $C_4H_4PbN_5O_5$, 3 PbHO zu haben, jedenfalls bestehen *drei* Bleiverbindungen von Allansäure.

Andere Salze dieser Säure wurden nicht analysirt, sind jedoch leicht darzustellen. So wird Allansäure präcipitirt durch essigsaures Silber, das Präcipitat ist auflöslich in heifsem Wasser. Fügt man zu einer Allansäureauflösung NO_3Ag und dann Ammoniak, so entsteht eine Verbindung, welche in Wasser unlöslich ist. CO_3Ag_2 in etwas Wasser zertheilt giebt mit Allansäure, in festem Zustande zugefügt, nach einiger Zeit eine *gallertartige* Verbindung. Allansäure in Auflösung und CO_3K_2 setzten unter Freiwerden von CO_2 nach einiger Zeit Prismen von allansaurem Kalium ab. Das Baryumsalz krystallisirt schwierig; das Magnesiumsalz scheint nicht zu krystallisiren.

Allansäure könnte der Formel nach sein : $C_4H_5N_5O_5$ = $C_4H_5(NO_2)N_4O_3$ oder Nitroallantoïn. Doch wird Allansäure in stark ammoniakalischer Auflösung durch H_2S nicht reducirt, und durch eine concentrirte Auflösung von JH wird sie schwerer reducirt als Allantoïn. Wäre Allansäure dennoch Nitroallantoïn, so müfste es in hohem Grade befremdend erscheinen, dafs selbst das Silbersalz nicht explosiv ist, und sogar nicht einmal beim Erhitzen verpufft.

Die *Stryphninsäure* von Gibbs *) enthält wie die Allansäure auf vier Atome Kohlenstoff fünf Atome Stickstoff; die Formel der Stryphninsäure ist jedoch nach Gibbs $C_4H_3N_5O_2$. Nach den Eigenschaften, wie sie Gibbs mittheilt, mufs man annehmen, dafs sie nicht mit Allansäure identisch sei; so besitzt Stryphninsäure, nach Gibbs, keine saure Reaction u. s. w.

---

*) Diese Annalen Suppl.-Bd. VII, 322.

Wenn Gibbs seine Säure bei gewöhnlicher Temperatur mit etwas rother Salpetersäure behandelte, dann würde wahrscheinlich sowohl die gelbe Farbe, als auch der bittere Geschmack und damit der Name *Strychninsäure* wohl verschwinden.

Socoloff*) studirte, wie Gibbs, die Einwirkung von NO_2H auf Harnsäure, erhielt jedoch eine Säure $C_3H_7N_7O_6$, welche er *Urinilsäure* nannte. Auffallend ist die Uebereinstimmung dieses Körpers in einigen Beziehungen — Zusammensetzung und Eigenschaften, chemischen und physikalischen — mit *Allantoïn*, und befremdend, dafs Socoloff nicht das Entstehen von Allantoïn wahrnahm, welches von Gibbs beobachtet wurde.

Allantursäure. — Wird die Mutterlauge von Allansäure (nach Methode A) unter einem Exsiccator sich selbst überlassen, so krystallisirt unter Gasentwickelung noch etwas Allansäure aus; daneben erhält man schön ausgebildete Prismen von *salpetersaurem Harnstoff.* Die dickflüssige Masse wurde dann mit wenig Wasser von diesen Krystallen befreit und die Mutterlauge wieder sich selbst überlassen u. s. w., und dieſs wiederholt, bis sich nichts mehr absetzte und keine Gasentwickelung mehr stattfand, also chemische Ruhe eingetreten war, was einige Monate erfordert. Die wässerige Auflösung giebt mit Cl_2Ca und Ammoniak kein Präcipitat, mit NO_3Ag nach Hinzufügung von Ammoniak; Bleizucker giebt kein Präcipitat, aber Bleiessig. Die Auflösung wurde mit Bleiessig fractionirt gefällt und einer der letzten Niederschläge nach dem Trocknen in einem Luftstrome bei 100° analysirt. (Die zuerst fallenden Niederschläge enthalten immer Allansäure.)

---

*) Zeitschrift für Chemie N. F. V, 78.

0,6178 Grm. gaben 0,241 CO_2 und 0,065 H_2O.

0,5422 Grm. gaben 49,5 CC. Stickstoff bei 12° und 770 MM. Barometerstand.

0,609 Grm. gaben 0,3785 Bleioxyd.

Demnach enthalten 100 Gewichtstheile :

Kohlenstoff	10,6
Wasserstoff	1,1
Stickstoff	10,9
Blei	57,1.

Die Säure dieses Salzes steht mithin in ihrer Zusammensetzung der Allantursäure von Pelouze nahe. Pelouze giebt für diese Säure die Formel $C_{10}H_{14}N_8O_9$ und für ihre Bildung aus Allantoïn die Gleichung :

$$\underset{\text{Allantoïn}}{3\,(C_4H_6N_4O_3)} + 2\,H_2O = \underset{\text{Harnstoff}}{2\,CON_2H_4} + \underset{\text{Allantursäure}}{C_{10}H_{14}N_8O_9}.$$

Pelouze fand jedoch weniger Stickstoff, als dieser Formel entspricht.

Gerhardt*) vermuthet, die Allantursäure möge mit der Lantanursäure Schlieper's**) identisch sein; für letztere wird die Formel $C_3N_2O_3H_4$ angenommen, welche aber auf 10,6 Gewichtstheile C 8,2 Gewichtstheile N verlangt.

Wahrscheinlich ist die Allantursäure mit der Säure des von mir analysirten Bleisalzes identisch und ihre Zusammensetzung entsprechend der Formel $C_7H_{10}N_6O_6$, welche gleichen Procentgehalt an Kohlenstoff und Stickstoff verlangt ($12 \times 7 = 14 \times 6 = 84$); die Resultate der obigen Analyse (10,6 C und 10,9 N) stimmen damit genügend überein.

Die Bildung der Säure aus Allantoïn entspräche der Gleichung :

$$\underset{\text{Allantoïn}}{2\,(C_4H_6N_4O_3)} + H_2O = \underset{\text{Harnstoff}}{CON_2H_4} + \underset{\text{Allantursäure}}{C_7H_{10}N_6O_6}.$$

---

*) Traité de chim. org. Tom. I, p. 528.

**) Diese Annalen LXVII, 221.

Da das analysirte Bleisalz möglicherweise etwas Allansäure enthalten konnte, zersetzte ich Allantoïn durch Abdampfen mit Salzsäure; die zurückbleibende zähe Masse wurde in Wasser gelöst mit essigsaurem Silber in geringem Ueberschufs vermischt; aus dem Filtrat vom Chlorsilber wurde das Silber durch H_2S entfernt; die so erhaltene Flüssigkeit wurde nach Concentration durch Eindampfen mit Bleiessig fractionirt gefällt. Das letzte Präcipitat bei 100° im Luftstrom getrocknet wurde analysirt:

0,3092 Grm. gaben 0,128 CO_2 und 0,046 H_2O.

0,4352 Grm. gaben 40 CC. Stickstoff bei 12° und 764 MM. Barometerstand.

Demnach enthalten 100 Gewichtstheile:

Kohlenstoff	10,8
Wasserstoff	1,6
Stickstoff	10,8.

Auch hier stimmt das Verhältnifs von C und N mit der oben angenommenen Formel überein.

Allansäure wurde unter den Producten der Einwirkung von HCl auf Allantoïn nicht wahrgenommen.

Sowohl mit Salzsäure als mit Salpetersäure erhält man übrigens nur sehr geringe Mengen von Allantursäure aus Allantoïn. Mit Salzsäure entstehen gefärbte Producte, so dafs nur ein kleiner Theil des Bleiniederschlags farblos erhalten werden konnte; dieser genügte (aus 6 Grm. Allantoïn) eben zur Bestimmung des Kohlenstoffs und Stickstoffs, reichte jedoch zu weiterer Untersuchung nicht hin.

*Bereitung von Allantoïn nach Schlieper**). — Wie bekannt, gab Schlieper eine Methode zur Bereitung von Allantoïn an, welche darin besteht, dafs Harnsäure, aufgelöst in Kalilauge, durch rothes Blutlaugensalz oxydirt wird. Man neutralisirt nach der Einwirkung mit Essigsäure oder Sal-

*) Diese Annalen LXVII, 214.

petersäure. Man erhält nach dieser Methode ungefähr die nämliche Quantität Allantoïn, wie mit Bleisuperoxyd, und die Quantität verbrauchten rothen Blutlaugensalzes steht in Uebereinstimmung mit der Gleichung, welche oben für die Bildung von Allantoïn aus Harnsäure gegeben wurde. Der roth gefärbte Körper, wovon Schlieper spricht und wovon er sein Allantoïn schwer reinigen konnte, wurde leicht beseitigt dadurch, dafs bei der Bereitung weniger Wasser genommen wurde, als Schlieper angiebt, und dafs mit Essigsäure neutralisirt wurde. Auch kann das rohe Allantoïn aus gewöhnlicher Salpetersäure umkrystallisirt werden durch Auflösen unter sehr gelindem Erwärmen. Das so bereitete Allantoïn gab dieselbe Quantität Allansäure, wie Allantoïn, welches mittelst Bleisuperoxyd dargestellt war.

Allantoïnkalium. — Uebergiefst man fein geriebenes Allantoïn mit Wasser, fügt Kalilauge bis zur Auflösung zu, versetzt alsdann mit Alkohol und läfst die Auflösung unter einem Exsiccator mit Kalk stehen, so krystallisirt Allantoïnkalium aus. Aus wässerigem Weingeist umkrystallisirt und im Exsiccator getrocknet ist es eine schön seideglänzende voluminöse Masse, deren Zusammensetzung der Formel $C_4H_5KN_4O_3$ entspricht.

0,4455 Grm. gaben 0,1565 CO_3K_2.

Also auf 100 Gewichtstheile :

	Gefunden	Berechnet auf $C_4H_5KN_4O_3$
Kalium	19,8	19,9.

Die Verbindung ist sehr auflöslich in Wasser, reagirt *alkalisch* und giebt mit Essigsäure *nach einiger Zeit* Allantoïn. Vermittelst derselben kann man leicht Verbindungen von Allantoïn mit Bleioxyd u. s. w. darstellen.

Allantoïnsäure. — Wird eine Auflösung von Allantoïn in einem Ueberschufs von wässeriger Kalilauge einige Tage sich selbst überlassen, so giebt Essigsäure darin kein Prä-

cipitat von Allantoïn mehr, auch nicht nach einiger Zeit. Setzt man aber der Auflösung Essigsäure bis zur sauren Reaction, dann ein wenig Alkohol zu und läfst sie unter einem Exsiccator mit Kalk stehen, so krystallisirt in grofser Quantität allmälig ein Körper sternförmig in *harten Krusten* aus, welcher nach dem Umkrystallisiren *neutral* reagirt. Nach dem Trocknen zwischen Filtrirpapier — der Körper ist gar nicht hygroscopisch — wurde er analysirt; seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_4H_7KN_4O_4$.

0,4645 Grm. gaben 0,382 CO_2 und 0,149 H_2O.

0,4605 Grm. gaben 104 CC. Stickstoff bei 13° und 762 MM. Barometerstand.

0,4375 Grm. gaben 0,1405 CO_3K_2.

100 Gewichtstheile enthalten demnach:

	Gefunden	Berechnet auf $C_4H_7KN_4O_4$
Kohlenstoff	22,4	22,4
Wasserstoff	3,5	3,2
Stickstoff	26,7	26,1
Kalium	18,1	18,3.

Bei 100° erhitzt verliert das Salz *nicht* an Gewicht.

In der Mutterlauge ist kein Harnstoff und keine Oxalsäure vorhanden, durch Neutralisation wird auch keine Kohlensäure frei; endlich bekommt man auch ungefähr die theoretische Quantität des Salzes.

Schon Schlieper*) machte aufmerksam auf die Bildung einer Säure bei Einwirkung von KHO auf Allantoïn bei gewöhnlicher Temperatur; er analysirte ein Bleisalz und sprach die Meinung aus, es bilde sich eine Säure $C_4H_8N_4O_4$, welche er *Hydantoïnsäure* nannte. Das Salz von Schlieper kann jedoch nicht wohl rein gewesen sein. Genanntes Kaliumsalz, welches Schlieper nicht abgesondert hatte,

*) a. a. O. S. 233.

giebt nämlich mit Bleizucker ein *krystallinisches* Präcipitat (eben so mit NO_3Ag), während das von Schlieper analysirte Bleisalz amorph war.

Das Kaliumsalz giebt mit Cl_2Ba keinen Niederschlag, wohl aber nach Hinzufügen von Alkohol. Dieser Niederschlag ist käseartig und sehr hygroscopisch. Die nämliche Eigenschaft nun besitzt auch eine Säure $C_3H_6N_2O_3 = (CO)_2.HO.CH_2.NH.NH_2$, welche bei Einwirkung z. B. von Baryt auf Hydantoïn $(CO)_2.CH_2.(NH)_2$ entsteht, und diese Säure pflegt man jetzt *Hydantoïnsäure* zu nennen, und für identisch zu halten mit der Säure von Schlieper, da diese Säure $C_3H_6N_2O_3$ nach Baeyer *) beim Erhitzen von Allantoïn mit Baryt (also auch mit Potasche) entstehen soll, was jedenfalls nicht bewiesen ist (vielleicht ist es allantoïnsaures Baryum).

Für die Säure $C_4H_8N_4O_4$, welche bei Einwirkung von KHO auf Allantoïn bei gewöhnlicher Temperatur entsteht, schlagen wir den Namen *Allantoïnsäure* vor. Nimmt man für Allantoïn die Gruppen $3CO.4NH.CH_2$ an, dann ist diese Säure : $3CO.HO.3NH.NH_2.CH_2$, oder in Affinitäten :

$$\begin{array}{l} CH_2 - NH - CO - NH \\ | \qquad\qquad\quad | \\ CO.HO \quad NH_2 . \quad CO - NH \end{array}.$$

Lantanursäure. — Zur Reinigung des mittelst rothen Blutlaugensalzes dargestellten Allantoïns löste Schlieper dasselbe in Kalilauge auf und fällte mit Essigsäure. Nach Schlieper geht bei dieser Behandlung viel Allantoïn verloren, weil diefs angeblich in eine Säure, in Lantanursäure, übergehen soll. Nach der Analyse eines sauren Kalisalzes stellt Schlieper für diese Säure die Formel $C_6H_{10}N_4O_7 = 2C_3H_4N_2O_3 + H_2O$ auf, welche später ziemlich willkürlich

*) Diese Annalen CXXX, 163.

in $C_3N_4N_2O_3$ vereinfacht wurde. Die Bildung der Lantanursäure pflegt man auszudrücken durch die Gleichung:

$$\underset{\text{Allantoïn}}{C_4H_6N_4O_3} + H_2O = \underset{\text{Harnstoff}}{CH_4N_2O} + \underset{\text{Lantanursäure}}{C_3H_4N_2O_3}.$$

Schlieper hat diese Säure nicht aus reinem Allantoïn dargestellt, sondern aus dem unreinen Allantoïn, wie es vermittelst rothen Blutlaugensalzes aus Harnsäure erhalten wird; dieses unreine Allantoïn gab auch mir beim Auflösen in Kalilauge gar nichts wie die Säure von Schlieper. Reines Allantoïn dagegen giebt mit Kalilauge, sowohl verdünnter als concentrirter, nur allantoïnsaures Kali, aus dem durch Essigsäure kein saures Kalisalz erhalten werden kann. Formel und Bildungsgleichung der Lantanursäure entbehren somit jeder thatsächlichen Begründung.

Es lag der Gedanke nahe, die Säure Schlieper's möge ein Oxydationsproduct des Allantoïns sein, erzeugt durch die Wirkung eines Ueberschusses von rothem Blutlaugensalz bei der Darstellung von Allantoïn.

Löst man Allantoïn in Kalilauge und setzt allmälig rothes Blutlaugensalz zu, so wird dieses reducirt; beim Stehen setzt sich ein gallertartiges Salz ab, das in Wasser sehr leicht löslich ist; aus der Lösung wird durch Essigsäure ein saures Salz gefällt. Die Menge dieses Salzes, die ich aus 4 Grm. Allantoïn erhielt, war jedoch zu eingehender Untersuchung nicht genügend. Natürlich mufs das gleiche Salz gebildet werden, wenn bei Darstellung von Allantoïn nach der Methode Schlieper's ein Ueberschufs von rothem Blutlaugensalz angewendet wird.

Utrecht, 25. Juli 1871.

Ueber die Umsetzung von Ameisensäure in Methaldehyd;

von *Demselben.*

In einer kurzen Notiz habe ich früher *) über die Umsetzung von Ameisensäure-Calcium in Methaldehyd berichtet, um die Experimente später in meinen „Scheikundige Aanteekeningen" näher zu beschreiben. Dabei wurde als Vorlesungsexperiment die Bildung eines Silber*spiegels* mitgetheilt, und hinzugefügt: „das Destillat besitzt im Allgemeinen die Eigenschaften des Körpers von Hofmann" — „im Allgemeinen", weil es nothwendig nicht in allen Hinsichten übereinstimmt mit dem Destillat von oxydirtem Methylalkohol. — Lieben und Rossi**) sagen: „es wäre wohl wünschenswerth gewesen, in der Art, wie diefs Hofmann gethan hat, eines der charakteristischen Umwandlungsproducte, wie etwa die starre Modification oder das Sulfür, daraus darzustellen." Hierin bin ich mit diesen Chemikern ganz einverstanden, und hatte also CH_2S, H_2S und CH_2S dargestellt. Es war eben die Uebereinstimmung dieses CH_2S mit dem Körper von Hofmann, welchen ich mir zur Vergleichung nach seiner Methode bereitet hatte, in Krystallform, Schmelzpunkt, Auflöslichkeit, Flüchtigkeit und Geruch, verbunden mit der Bildung eines *Spiegels*, was mich veranlafste, die Körper für identisch zu halten. Auch wurden Kohlenstoff und Schwefel bestimmt; die Quantität CH_2S, worüber ich zu verfügen hatte, war leider zu gering, obwohl zusammen an ameisensaurem Calcium 1 Kilogrm. verarbeitet wurde, um mittheilbare Zahlen bekommen zu können.

*) Zeitschrift für Chemie XI, 265.

**) Diese Annalen CLVIII, 109.

Lieben und Rossi haben, wie es scheint, die Schwefelverbindung nicht bekommen, und so auch nicht den Spiegel. Die Ameisensäure war aus Oxalsäure mit Glycerin bereitet. Das ameisensaure Calcium hatte ich wiederholt umkrystallisirt. Reinheit des Salzes ist eine Bedingung, um genannte Reactionen zu erlangen.

Utrecht, 25. Juli 1871.

Ueber eine neue Reihe aromatischer Kohlenwasserstoffe;

von *Th. Zincke.*

Vor einiger Zeit habe ich in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft*) einige Versuche mitgetheilt, welche ich zur Synthese aromatischer Säuren angestellt hatte. Diese Versuche waren in der Hoffnung unternommen, dafs es gelingen würde, mit Hülfe von feinvertheiltem Kupfer oder Silber aromatische Reste in Fettsäuren von bekannter Structur einzuführen, und so künstlich die höheren Homologen der Phenylessigsäure (Alphatoluylsäure) und deren Isomere aufzubauen. Bei dem Anfangsgliede dieser Reihe, bei der Phenylessigsäure, gelang die Synthese aus Monobrombenzoë- und Monochloressigsäureäther durch Erhitzen mit metallischem Kupfer; bei dem zweiten, schon mehr theoretisches Interesse bietenden Gliede, bei der Phenylpropionsäure, welche in ähnlicher Weise aus Benzylchlorid und Chloressigsäureäther dargestellt werden sollte, wurde kein so günstiges Resultat erhalten, die

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft II, 737.

Synthese dieser Säure auf dem angegebenen Wege mifslang vollständig. Der Grund dieses Mifserfolges liegt, wie ich schon in der erwähnten Mittheilung nachwies, in der eigenthümlichen Wirkung, welche feinvertheiltes Kupfer oder auch Silber beim Erwärmen auf Benzylchlorid ausüben. Diese Beobachtungen wurden die Veranlassung zu der folgenden Arbeit, indem mir sowohl die Reaction selbst, als auch die entstehenden Producte einiges Interesse darzubieten und ein eingehenderes Studium zu verdienen schienen. Das Resultat der Untersuchung hat in der That meine Erwartungen bestätigt; ich habe im Verlauf derselben einige in mancher Beziehung merkwürdige Thatsachen beobachtet, und eine Anzahl neuer theoretisch nicht uninteressanter Körper erhalten.

Erwärmt man Benzylchlorid mit metallischem, feinvertheiltem Kupfer, wie es durch Fällen einer Kupferlösung mit Zink erhalten wird, so tritt schon weit unter dem Siedepunkt des ersteren eine stürmische Reaction ein. Kupferchlorür wird gebildet, Ströme von Salzsäuregas entweichen, die Flüssigkeit verdickt sich und ist in kurzer Zeit in einen Körper, dessen Zusammensetzung annähernd der Formel C_7H_6 *) entspricht, verwandelt. Die Menge des entstehenden harzartigen Kohlenwasserstoffs kommt in der Regel der theoretischen sehr nahe. Zu einer näheren Untersuchung ist derselbe indessen völlig ungeeignet, wenigstens hat es mir nicht gelingen wollen, auch nur ein einziges gut charakterisirtes Derivat zu erhalten. Aus diesem Grunde ist es auch unmöglich, über die Moleculargröfse desselben oder über die seiner Bildung zu Grunde liegende Reaction etwas Bestimmtes zu äufsern. Jedenfalls ist die Constitution des Kohlenwasserstoffs

*) Die Analyse ergab 92,98 pC. C, 6,72 pC. H und 93,21 pC. C und 6,68 pC. H.

keine ganz einfache und zahlreiche Molecule Benzylchlorid werden bei seiner Bildung betheiligt sein; dieselben verlieren hierbei Salzsäure und Chlor, und es wird daher wahrscheinlich, dafs die Molecularformel nicht ein Multiplum von C_7H_6 ist, sondern Formeln wie $C_{21}H_{19}$, $C_{28}H_{26}$, $C_{28}H_{25}$ u. s. w. entspricht.

Die unerquicklichen Eigenschaften dieses Körpers, welcher der heftigen Einwirkung des Kupfers auf reines Benzylchlorid seine Entstehung verdankt, liefsen eine weniger energische Reaction, die vielleicht zur Bildung eines nicht so complicirten, aber reactionsfähigeren Kohlenwasserstoffs führen konnte, wünschenswerth erscheinen. Es lag nahe, zu diesem Zwecke das Benzylchlorid mit indifferenten Lösungsmitteln, wie Aether oder Kohlenwasserstoffen, zu verdünnen und erst dann das Kupfer einwirken zu lassen. Die in dieser Richtung angestellten Versuche ergaben, dafs beim Verdünnen mit Aether oder niedrig siedenden Petroleum-Kohlenwasserstoffen keine Einwirkung eintritt, dafs bei Anwendung höher siedender Kohlenwasserstoffe derselben Reihe die Bildung des mehrfach erwähnten Harzes stattfindet, und dafs *die Entstehung jenes Harzes sich nur dann vermeiden läfst, wenn Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe zur Verdünnung angewandt werden. Diese Kohlenwasserstoffe wirken dann allerdings nicht als indifferente Lösungsmittel, sondern betheiligen sich mit grofser Energie an der Reaction*, und als Producte werden aromatisch riechende Oele erhalten, welche neben sehr hoch siedenden Verbindungen gut charakterisirte, über 260° siedende Kohlenwasserstoffe enthalten, welche natürlich je nach dem zugesetzten Kohlenwasserstoff verschieden sind. Bei Anwendung der niedrig siedenden aromatischen Kohlenwasserstoffe, wie Benzol und Toluol, läfst sich diese Reaction durch Kochen mit Kupfer in offenen Gefäfsen nicht erreichen, sie tritt erst beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf.

höhere Temperatur ein; bei den höher siedenden Kohlenwasserstoffen vollendet sie sich mit Leichtigkeit in der Siedehitze. Wendet man jedoch an Stelle des Kupfers andere Metalle, wie reducirtes Eisen oder noch besser Zinkstaub an, so beginnt die Einwirkung bei Gemischen von Benzylchlorid mit Benzol oder mit Toluol schon unter 100°, und man kann ohne Schwierigkeit gröfsere Mengen der öligen Kohlenwasserstoffe darstellen, was bei Anwendung von Kupfer und Arbeiten in geschlossenen Röhren wegen der auftretenden grofsen Menge von Salzsäure nicht so leicht gelingt.

Von den zahlreichen Versuchen, welche ich zur Feststellung der Beobachtung: „*aromatische Kohlenwasserstoffe, mit Benzylchlorid und verschiedenen Metallen erhitzt, verlieren Wasserstoff und betheiligen sich an der Bildung neuer Kohlenwasserstoffe*“ angestellt habe, will ich hier nur einige wenige anführen. Benzylchlorid in verschiedenen Verhältnissen mit Aether oder leicht flüchtigen Petroleum-Kohlenwasserstoffen gemischt, konnte lange Zeit mit Kupfer oder Zinkstaub gekocht werden, ohne dafs die geringste Veränderung eintrat. Wurden höher siedende Kohlenwasserstoffe der Fettreihe (130 bis 140°) zur Verdünnung angewandt, so trat, besonders wenn die Menge des Verdünnungsmittels gering war, heftige Reaction — Bildung von Kupferchlorür und Entweichen von Salzsäure — ein, aber der zugesetzte Kohlenwasserstoff war unverändert geblieben und nur das Benzylchlorid hatte die Eingangs erwähnte Umwandlung in den harzigen Körper erlitten. Benzol und auch Toluol verhielten sich beim Kochen mit Benzylchlorid und Kupfer genau wie die niedrig siedenden Kohlenwasserstoffe des Petroleums; es trat weder Bildung von Kupferchlorür, noch Entweichen von Chlorwasserstoff ein und der zugesetzte Kohlenwasserstoff konnte unverändert wieder gewonnen werden. Gemische von Toluol und Xylol, wie sie bei Darstellung

dieser Körper erhalten werden, waren unter denselben Bedingungen nicht indifferent; es wurde Kupferchlorür gebildet und Salzsäure entwich in grofser Menge, während ein Theil des Toluol-Xylolgemisches verschwunden und in Reaction getreten war. In ganz derselben Weise verhielt sich Aethylbenzol.

Wurde aber bei diesen Versuchen das Kupfer durch Zinkstaub ersetzt, so traten die erwähnten Erscheinungen auch bei Mischungen mit Benzol oder Toluol und zwar schon beim Erwärmen im Dampfbade ein; ein Theil der Kohlenwasserstoffe ging hierbei in die neu entstandenen Verbindungen über. Ein gleiches Resultat wurde bei Anwendung von Kupfer durch mehrstündiges Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf 150 bis 160° erzielt.

Merkwürdig war das Verhalten des Xylols. Ein aus der Coupier'schen Fabrik stammendes Xylol von 139° Siedepunkt konnte ohne Veränderung mit Benzylchlorid und Kupfer gekocht werden; eine Beobachtung, welche mich Anfangs zu der Ansicht brachte, dafs nur Benzol und Monoderivate desselben in dem angegebenen Sinne reactionsfähig seien, nicht aber Biderivate. In dem oben erwähnten Gemisch von Toluol und Xylol konnte dann das letztere nur in so fern gewirkt haben, als es den Siedepunkt der Mischung erhöhte. Einige wenige zur Prüfung dieser Ansicht gemachte Versuche genügten jedoch, um das Irrige derselben darzuthun; ein anderes mit Hülfe von Xylylschwefelsäure dargestelltes Xylol (Siedepunkt 139 bis 141°) reagirte sehr heftig mit Kupfer und Benzylchlorid, eben so Camphercymol, und bei Anwendung von Zink gab auch das Coupier'sche Xylol die gewünschte Reaction.

Das verschiedene Verhalten der beiden Xylole gegen Kupfer kann demnach wohl kaum auf etwas Anderem beruhen, als auf der verschiedenen Structur beider.

Ganz in derselben Weise wie Xylol und Cymol werden sich natürlich auch andere Kohlenwasserstoffe derselben Reihe beispielsweise Cumol oder Pseudocumol oder auch Mesitylen verhalten und man wird mit Leichtigkeit eine ganze Reihe, eigenthümlich construirter Kohlenwasserstoffe darstellen können.

Dafs aber die Reaction zwischen Benzylchlorid, Zink, resp. Kupfer und Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe wirklich in der angegebenen Weise erfolgt, diese letzteren also mit in Action treten, erhellt aus den folgenden, einer gröfseren Zahl von Versuchen entnommenen Daten:

1) 20 Grm. Benzylchlorid, 15 Grm. Benzol und einige Grm. Kupfer wurden im zugeschmolzenen Rohr 4 bis 5 Stunden auf 150 bis 160° erhitzt, nach dem Erkalten das viel freie Salzsäure enthaltende Rohr geöffnet, die Flüssigkeit so gut als möglich vom Kupfer getrennt und destillirt, bis die Temperatur der übergehenden Dämpfe 200° betrug; alles Benzol und Benzylchlorid mufste sich jetzt im Destillat befinden. Rückstand und Destillat wurden für sich gewogen: das Gewicht des Destillats betrug 8 Grm., das des Rückstandes, welcher nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestand, 16 Grm. Wäre das Benzylchlorid die alleinige Quelle der Kohlenwasserstoffe gewesen, so würden auch bei völliger Zersetzung und Vermeidung jeden Verlustes nur 14,4 Grm. erhalten worden sein.

2) 50 Grm. Benzylchlorid und 30 Grm. Benzol mit Zinkstaub am umgekehrten Kühler bis zum Aufhören der Gasentwickelung gekocht, gaben 15 Grm. Destillat und 44 Grm. Rückstand, während 50 Grm. Benzylchlorid für sich nur 36 Grm. liefern konnten.

3) 20 Grm. Benzylchlorid mit 20 Grm. Toluol und etwas Kupfer bei 150 bis 160° behandelt, gaben 10,5 Grm. Destillat und 19 Grm. Rückstand.

4) 100 Grm. Benzylchlorid und 72 Grm. Toluol mit Zink gekocht gaben 32 Grm. Destillat und 90 Grm. Rückstand.

5) 100 Grm. Benzylchlorid, 100 Grm. Xylol aus Xylolschwefelsäure mit Kupfer am umgekehrten Kühler gekocht gaben 35 Grm. Destillat und 125 Grm. Rückstand.

6) 50 Grm. Benzylchlorid und 40 Grm. Cymol (aus Campher, 173 bis 175° Siedepunkt) in gleicher Weise mit Zink behandelt gaben 17,5 Grm. Destillat und 42,5 Grm. Rückstand.

Diese verschiedenen, mit reinen Materialien ausgeführten Versuche, insbesondere das Verhalten des Benzols und die Indifferenz der Petroleum-Kohlenwasserstoffe, können keinen Zweifel darüber lassen, dafs der aromatische Kern und nicht eine Seitenkette die in Reaction tretende Gruppe ist. Der Benzolkern kann nur Wasserstoff verlieren, welcher, wie es der Verlauf der Reaction zeigt, mit dem Chlor von einem Theil des Benzylchlorids als Salzsäure entweicht. Hieraus ergeben sich, wenn man von den hochsiedenden, augenscheinlich verschiedene Kohlenwasserstoffe enthaltenden Producten absieht, sehr einfache Bildungsgleichungen für die verschiedenen Kohlenwasserstoffe, z. B.:

$$C_7H_7Cl + C_6H_6 = C_{13}H_{12} + HCl$$
$$C_7H_7Cl + C_7H_8 = C_{14}H_{14} + HCl$$
$$C_7H_7Cl + C_8H_{10} = C_{15}H_{16} + HCl$$

u. s. w.

Ganz so einfach verläuft natürlich die Reaction nicht, da, wie mehrfach erwähnt, ein Theil des Chlors als Chlormetall austritt und neben den gegen 300° siedenden Kohlenwasserstoffen noch andere sehr hoch siedende entstehen.

Die ganze Reaction ist überhaupt so eigenthümlicher Art, dafs sich jetzt wohl schwerlich eine genügende Interpretation geben lassen wird, und ich stehe deshalb auch vorläufig davon ab, den Mechanismus derselben einer näheren

Erörterung zu unterziehen und werde erst später auf diesen Gegenstand zurückkommen.

Die eben mitgetheilten Bildungsgleichungen lassen selbstverständlich auch die Constitution der entstehenden Kohlenwasserstoffe erkennen; es müssen Kohlenwasserstoffe resultiren, in denen ein Wasserstoff des Benzolkerns durch $C_6H_5 - CH_2$, durch Benzyl vertreten ist. Für die Anfangsglieder einer Reihe derartiger Kohlenwasserstoffe, für das Benzylbenzol und Benzyltoluol, wird man zu den folgenden Formeln gelangen:

$$\text{Benzylbenzol} = C_6H_5 - CH_2 - C_6H_5$$
$$\text{Benzyltoluol} = C_6H_5 - CH_2 - C_6H_4 - CH_3.$$

In der That haben die Untersuchungen dieser Kohlenwasserstoffe, deren Resultate in den folgenden Blättern enthalten sind, jene Formeln bestätigt; besonders sind es die Oxydationsproducte, welche die Richtigkeit derselben beweisen.

Benzylbenzol: $C_{13}H_{12}$.

Dieser Kohlenwasserstoff, das Hauptproduct der Reaction zwischen Benzol und Benzylchlorid, wird am Besten in der folgenden Weise dargestellt: 100 Grm. Benzylchlorid und 60 Grm. Benzol werden mit etwa 30 bis 40 Grm. Zinkstaub am Rückflufskühler im Sandbade erhitzt, bis die Reaction, erkennbar an dem heftigen Sieden der Flüssigkeit und dem in Menge entweichenden Salzsäuregase, eintritt. Jetzt wird die Flamme entfernt, bei zu stürmischer Reaction auch wohl der Kolben aus dem Sandbade genommen und erst dann mit dem Erhitzen fortgefahren, wenn die Salzsäureentwickelung nachläfst; entweicht auch bei lebhaftem Kochen des Kolbeninhalts keine Chlorwasserstoffsäure mehr, so ist die Reaction beendigt. Man läfst etwas erkalten, gieſst die Flüssigkeit vom Zink ab und unterwirft sie der Destillation, bis das

Thermometer 200° zeigt. Das Destillat wird mit 40 bis 50 Grm. Benzol und 100 Grm. Benzylchlorid in den mit neuem Zinkstaub beschickten Kolben gegeben und genau wie oben behandelt. In dieser Weise fährt man fort, bis alles Benzylchlorid zersetzt ist, wobei sich stets die Menge des neu hinzuzusetzenden Benzols nach der Menge des unter 200° Uebergegangenen richten mufs. Alle über 200° siedenden Theile werden vereinigt und in einer Retorte der Destillation unterworfen; hat die Temperatur der übergehenden Dämpfe die Thermometergrenze erreicht, so wird die Vorlage gewechselt und ohne Thermometer mit der Destillation fortgefahren, bis Verkohlung des Rückstandes eintritt. Das unter 350° Ueberdestillirte enthielt alles Benzylbenzol, das höher Siedende dagegen Kohlenwasserstoffe, deren Studium ich noch nicht in Angriff nehmen konnte und über deren Natur mir daher ein sicheres Urtheil fehlt. Die bis 350° übergegangenen Antheile werden fractionirt, wobei es Anfangs nöthig ist, bis zu ziemlich hohen Temperaturen zu destilliren, weil mitübergegangene hochsiedende Theile viel Benzylbenzol zurückhalten. Bei fortgesetztem Fractioniren erhält man das Benzylbenzol als eine klare, farblose, zwischen 260 und 265° siedende Flüssigkeit. Zur weiteren Reinigung wird dieselbe in eine Kältemischung gebracht oder einige Tage der Winterkälte ausgesetzt; sie erstarrt hierdurch zu einer farblosen Krystallmasse, welche nach dem Auspressen zwischen Papier zur völligen Reinigung nochmals destillirt wird. Die Ausbeute an reinem Kohlenwasserstoff ist keine sehr grofse, aus 300 Grm. Benzylchlorid und 140 Grm. Benzol wurden 70 Grm. erhalten.

Das Benzylbenzol bildet eine farblose, aus langen prismatischen Nadeln bestehende Krystallmasse, welche einen sehr angenehmen, orangeähnlichen Geruch besitzt. Es siedet constant bei 261 bis 262°, schmilzt im Capillarröhrchen bei

26 bis 27°; ein in die geschmolzene, unter ihren Schmelzpunkt abgekühlte Masse getauchtes Thermometer steigt während des Erstarrens auf 25°. Beim langsamen Abkühlen, besonders von nicht völlig reinem Kohlenwasserstoff, erhält man bisweilen sehr schön ausgebildete Tafeln, welche dem monoklinen System anzugehören scheinen. In Alkohol, Aether, Chloroform u. s. w. ist das Benzylbenzol leicht löslich; Aether hinterläfst es beim Verdunsten als blätterig-krystallinische Masse, Alkohol als farbloses Oel, welches lange flüssig bleibt, durch einen hineingeworfenen Krystall aber sofort erstarrt. Brom wirkt substituirend ein; concentrirte Salpetersäure erzeugt feste, bis jetzt noch nicht näher untersuchte Nitrokörper.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,1978 Grm. lieferten 0,6725 CO_2 und 0,1326 H_2O.
II. 0,1708 Grm. lieferten 0,5818 CO_2 und 0,1128 H_2O.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_{13}H_{12}$
C	92,72	92,89	92,85
H	7,44	7,34	7,14
	100,16	100,23	99,99.

Die Zusammensetzung des Kohlenwasserstoffs entspricht demnach der Formel $C_{13}H_{12}$. Was seine Constitution anbelangt, so kann von den beiden der Theorie nach zulässigen Structurformeln $C_6H_5 - CH_2 - C_6H_5$ und $C_6H_5 - C_6H_4 - CH_3$, die oben erörterte Bildung zu Grunde gelegt, eigentlich nur erstere in Betracht kommen. Immerhin durfte jedoch bei einer so wenig verfolgbaren Entstehung die zweite Formel nicht ganz aufser Acht gelassen werden und mufste auch experimentell die schon an und für sich wahrscheinliche Structurformel festgestellt werden.

Der die meiste Aussicht zur Erreichung dieses Ziels bietende Weg war die Oxydation des Kohlenwasserstoffs. Die zuerst erwähnte Structurformel liefs die directe Bildung

einer Säure bei der Oxydation als unwahrscheinlich erscheinen, dagegen die Entstehung eines Körpers von der Formel $C_6H_5 - CO - C_6H_5$, also des Benzophenons, erwarten, welches dann allerdings durch weitere Oxydation in Benzoësäure übergehen konnte, während ein der zweiten Formel entsprechender Körper allen Analogieen zu Folge eine Säure von der Zusammensetzung $C_6H_5 - C_6H_4 - CO_2H$ geben mufste.

20 Grm. Benzylbenzol wurden mit 100 Grm. Kaliumbichromat, 150 Grm. Schwefelsäure und 450 Grm. Wasser in zwei Kolben vertheilt am umgekehrten Kühler gekocht. Es war hierbei nur wenig Einwirkung bemerkbar; immer schwamm eine farblose, neutrale Oelschicht auf der Oxydationsmischung, doch färbte sich dieselbe bedeutend dunkler und der angenehme Geruch des Kohlenwasserstoffs verschwand nach und nach. Nach 40- bis 48 stündigem Kochen wurde im Dampfstrom destillirt, so lange mit den Wasserdämpfen noch Oeltropfen übergingen, das Destillat mit etwas Natronlösung alkalisch gemacht und das Oel durch Aether aufgenommen. Die alkalische, auf ein kleines Volum eingedampfte Flüssigkeit schied auf Zusatz von Salzsäure eine geringe Menge einer Säure ab, die durch Schmelzpunkt und Eigenschaften sich als Benzoësäure zu erkennen gab.

Die ätherische Lösung wurde mit etwas Chlorcalcium entwässert, der Aether abdestillirt und der Rückstand der Destillation unterworfen. Die ganze Menge ging bei der ersten Destillation zwischen 297 und 303° über, bei der zweiten von 298 bis 300°, besafs also nicht mehr die Eigenschaften des Kohlenwasserstoffs. Als die Flüssigkeit einige Tage der Winterkälte ausgesetzt wurde, erstarrte sie zu einer klaren, aus grofsen Krystallen bestehenden Krystallmasse. Diese schmolz nach wiederholtem Auspressen bei 26 bis 26,5° und destillirte unzersetzt bei 300°. Das Destillat

war nicht fest, sondern bildete eine Flüssigkeit, in der nach kurzem Stehen in der Kälte wieder Krystallbildung eintrat. Die Krystalle bildeten sich ähnlich wie in einer Salzlösung, nahmen aber sehr rasch an Gröfse zu und erfüllten bald die ganze Flüssigkeit. Besser und isolirt wurden dieselben erhalten, als die Masse vom Neuem geschmolzen und ein zurückgehaltener Krystallsplitter hineingeworfen wurde. Nach kurzer Zeit war dieser zu einem regelmäfsigen Krystall geworden, während sich unabhängig von ihm zahlreiche eben so gut ausgebildete Krystalle ausschieden.

Die erhaltenen Krystalle waren wasserhell, glasglänzend; sie schmolzen bei 26 bis 26,5°, lösten sich leicht in Alkohol und in Aether, ohne sich aus diesen Lösungsmitteln umkrystallisiren zu lassen, indem beim Verdunsten stets ein öliger Rückstand blieb, welcher nur nach längerem Stehen oder durch Berühren mit einem Krystall fest wurde. Anscheinend gehörten die Krystalle dem monoklinen Systeme zu; in ihrem Habitus hatten sie auffällige Aehnlichkeit mit Krystallen von Natriumnitrat oder Spaltungsstücken von Doppelspath.

Die Elementaranalyse ergab die folgenden Zahlen :

I. 0,2433 Grm. lieferten 0,7609 CO_2 und 0,1226 H_2O.

II. 0,219 Grm. lieferten 0,6842 CO_2 und 0,1153 H_2O.

III. 0,2065 Grm. lieferten 0,6439 CO_2 und 0,1043 H_2O.

	I.	II.	III.
C	85,26	85,20	85,18
H	5,59	5,85	5,61.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel $C_{13}H_{10}O$, welche in 100 verlangt : 85,71 C und 5,49 H. Diese Formel kommt aber dem schon lange bekannten Benzophenon zu, dessen Eigenschaften bedeutend von denen des Oxydationsproductes abweichen. Das Benzophenon schmilzt bei 48 bis 49°, es krystallisirt mit grofser Leichtigkeit aus Alkohol oder

Aether in gut ausgebildeten Prismen, welche dem rhombischen Systeme angehören. An eine Identität beider war also nicht zu denken, es mufste vielmehr ein Fall von Isomerie vorliegen.

Immerhin hatte aber der Oxydationsversuch zu Gunsten der ersten Formel $C_6H_5 - CH_2 - C_6H_5$ entschieden, denn aufser der kleinen Menge von Benzoësäure war keine Spur einer anderen Säure aufzufinden. Zur sicheren Feststellung der Structurformel des Kohlenwasserstoffs waren jedoch zunächst die Fragen zu entscheiden : Welche Constitution kommt dem von dem Benzophenon verschiedenen Körper zu und spricht seine Bildung nicht überhaupt gegen die oben angenommene Structurformel? Beide in engem Zusammenhange stehende Fragen waren nicht leicht zu beantworten. Das Oxydationsproduct $C_{13}H_{10}O$ eines Kohlenwasserstoffs von der Structur $C_6H_5 - CH_2 - C_6H_5$ kann kaum einer anderen Formel als $C_6H_5 - CO - C_6H_5$, also der Formel des Benzophenons entsprechen, wenigstens sind alle übrigen von der Theorie noch zulässigen Formeln, wie beispielsweise :

sehr wenig wahrscheinlich und entbehren all und jeder Analogie. Von dem Körper $C_6H_5 - CO - C_6H_5$ ist aber nach unseren jetzigen theoretischen Anschauungen keine zweite Modification denkbar, und ich mufste daher, da die Bildung des Kohlenwasserstoffs keine andere als die mehrfach erwähnte Formel zuläfst, zu der Ansicht kommen : das Oxydationsproduct ist Benzophenon, ist chemisch identisch mit demselben und weicht nur in seinen physikalischen Eigenschaften davon ab.

Diese Voraussetzung hat sich in der That als die richtige erwiesen; einige glückliche Zufälle lieferten den posi-

tiven Beweis für dieselbe und machten ein vergleichendes Studium der Derivate beider Körper, mit dem ich bereits begonnen, überflüssig.

Von einer Darstellung des Methylphenylketons her besafs ich eine nicht unbeträchtliche Quantität gegen 300° siedender Destillationsproducte aus benzoësaurem und essigsaurem Kalk. Diese Producte, welche monatelang gestanden hatten, ohne zu erstarren, mufsten nothwendig Benzophenon enthalten; bei nochmaligem Fractioniren ging der gröfste Theil zwischen 298 und 303° über, erstarrte aber weder in einer Kältemischung, noch bei mehrtägigem Stehen in der Winterkälte. Nach 4 bis 6 Wochen jedoch, während welcher Zeit die Flüssigkeit bei mittlerer Temperatur ganz ruhig gestanden hatte, war fast Alles zu grofsen wasserklaren Krystallen erstarrt. Diese Krystallen stellten sich sofort als identisch mit dem Oxydationsproduct heraus; sie schmolzen und destillirten bei denselben Temperaturen, das Destillat zeigte, was Krystallisation anbetraf, genau dieselben Erscheinungen, nur in weit gröfserem Mafsstabe. Die Krystalle erreichten in kurzer Zeit die Gröfse eines halben Quadratzolles, am Schönsten wurden sie jedoch aus der von 303 bis 308° siedenden Fraction des Rohproductes durch Hineinlegen eines kleinen Krystalls erhalten.

Da bei dieser Darstellung, welche nur gewöhnliches Benzophenon hätte liefern sollen, ein damit gleich zusammengesetzter, im Uebrigen aber verschiedener Körper erhalten war, so liefs sich an der Existenz zweier isomerer Benzophenone nicht mehr zweifeln. Dafs die stattfindende Isomerie aber nur eine physikalische, keine chemische ist, zeigen die folgenden Beobachtungen. Die durch Oxydation erhaltenen Krystalle, welche inzwischen 2 bis 3 Monate alt geworden waren, hatten ihr Ansehen völlig verändert, sie waren trübe und milchig, und die wenigen noch unveränderten erlitten

dieselbe Umwandlung beim Berühren oder gelinden Erwärmen. Mit dem Aussehen hatten sich zugleich die Eigenschaften geändert; der Schmelzpunkt lag jetzt bei 48 bis 49°, aus der ätherischen oder alkoholischen Lösung wurden beim Verdunsten gut ausgebildete rhombische Prismen erhalten, die in allen ihren Eigenschaften mit dem gewöhnlichen, zum Vergleich dargestellten Benzophenon übereinstimmten.

Die weniger alten, aus den Destillationsproducten von benzoësaurem und essigsaurem Kalk dargestellten monoklinen Krystalle hatten diese Umwandlung noch nicht erlitten; sie schmolzen nach wie vor bei 26 bis 26,5° und die geschmolzene Masse gab nach dem Hineinwerfen eines Krystalles die schon erwähnten Erscheinungen der raschen Krystallisation. Als die Krystalle aber mit rhombischem Benzophenon berührt wurden, trübten sie sich sofort und hatten nun die Eigenschaften dieses Körpers angenommen. Diese Umwandlung fand nicht allein im festen, sondern auch im flüssigen Zustande statt, und gerade hierbei wurden Erscheinungen beobachtet, die jeden Zweifel über die chemische Identität des Körpers mit dem bekannten Benzophenon beseitigen mufsten. In die geschmolzene und erkaltete Masse wurde ein zurückbehaltener Krystall gelegt : es trat sofort an dieser Stelle die Abscheidung der kalkspathartigen Krystalle ein; jetzt wurde an einer anderen Stelle der Flüssigkeit etwas gewöhnliches Benzophenon hinzugefügt : auch hier begann sofort die Krystallisation, doch wurden nur die rhombischen Prismen des Benzophenons gebildet, und zwar so rasch, dafs in wenigen Augenblicken Alles in diesen Körper verwandelt war.

In umgekehrter Weise liefs sich dagegen der Versuch nicht ausführen; es gelang nicht, das rhombische Benzophenon in das monokline zu verwandeln. So oft ich diesen Versuch auch wiederholt habe, immer erhielt ich gewöhn-

liches Benzophenon, und die andere Modification wirkte nur als fester Körper, indem bei der Berührung die Flüssigkeit erstarrte.

Das Benzophenon, existirt demnach in zwei verschiedenen sich durch Schmelzpunkt und Krystallform unterscheidenden Modificationen; beide sieden bei 300°, die eine, das bekannte Benzophenon, schmilzt bei 48 bis 49° und krystallisirt im rhombischen Systeme; die zweite, welche bei 26 bis 26,5° schmilzt, scheint dem monoklinen Systeme anzugehören *). Charakteristisch für die letztere Modification ist ihr leichter Uebergang in das rhombische Benzophenon, und spricht diese leichte Umwandlung dafür, dafs in der monoklinen Modification die Molecule, wenn auch nach bestimmten Gesetzen orientirt, sich doch gewissermafsen in einem labilen Gleichgewichtszustande befinden, und grofse Neigung haben, in den stabilen Zustand überzugehen. Dem Anscheine nach ist es hauptsächlich wechselnde Temperatur, welche die spontane Umwandlung hervorruft.

Dem monoklinen Benzophenon mufs überdiefs ein bestimmter flüssiger Zustand entsprechen, in dem die Molecule so geordnet sind, dafs sie unter den richtigen Bedingungen — Ruhe und mittlere Temperatur — in jene Modification übergehen können; denn im entgegengesetzten Falle müfste geschmolzenes rhombisches Benzophenon ohne Weiteres in monoklines übergeführt werden können, was, wie die Versuche zeigen, nicht der Fall ist. Jener flüssige Zustand scheint die Folge hoher Temperatur zu sein; bei der Darstellung des Methylphenylketons war sehr starke Hitze angewandt, das Oxydationsproduct war mehreremal destillirt, und

*) Leider war eine genaue Bestimmung der Krystallform vor der Umwandlung der Krystalle nicht ausgeführt.

auch rhombisches Benzophenon, längere Zeit gekocht, wird nicht wieder fest und giebt wahrscheinlich bei geeigneten Bedingungen monokline Krystalle. Aber auch die Bildung durch Oxydation hat scheinbar Einflufs, wenigstens erhielt ich aus Diphenylessigsäure beim Kochen mit chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure nach dem Erkalten Krystalle von monoklinem Benzophenon.

Das Verhalten des Kohlenwasserstoffs bei der Oxydation bestätigt also die aus seiner Bildung hergeleitete Formel $C_6H_5 - CH_2 - C_6H_5$. Er mufs als Benzylbenzol oder auch als Diphenylmethan bezeichnet werden. Ohne Frage ist derselbe identisch mit dem von Jena *) als Diphenylsumpfgas bezeichneten Product, welches durch trockene Destillation von diphenylessigsaurem Baryt erhalten wurde, und für welches Jena, wie schon der Name sagt, dieselbe Constitution annimmt.

Bonn, August 1871.

Ueber ein neues Thalliumdoppelsalz;

von *R. J. Friswell* **).

Man kennt allgemein die Neigung der Platinocyanide zur Bildung von Doppelsalzen; die folgenden Experimente zeigen, dafs diese Neigung sich in einer bisher nicht beachteten Richtung entwickeln läfst.

Um das Platinocyanid des Thalliums darzustellen, vermischte ich Lösungen von Thalliumcarbonat und Platincyan-

*) Diese Annalen CLV, 86.

**) Journal of the Chemical Society [2] IX, 461.

kalium. Die Lösungen waren beide sehr heifs, da Thalliumcarbonat in kaltem Wasser nur wenig löslich ist und eine heifse Lösung es auszuscheiden beginnt, sobald sie sich nur ein wenig abkühlt.

Die Mischung der Lösungen wurde in einem bedeckten Becherglas der langsamen Abkühlung überlassen; nach kurzer Zeit, während die Lösung noch sehr heifs war, begannen prachtvoll bronzegrüne dichroïstische Krystalle in Klumpen und Büscheln von Seiten und Boden des Becherglases und von der Oberfläche der Flüssigkeit aus anzuschiefsen. Ich sammelte dieselben mit möglichst geringer Verletzung, indem ich sie durch sanftes Schütteln ablöste und dann das Ganze auf ein Filter gofs. Die Mutterlauge wurde entfernt durch leichtes Waschen mit ganz kaltem destillirtem Wasser, in welchem die Krystalle sich fast unlöslich erwiesen. (Bei späteren Darstellungen fand ich es zweckmäfsig, diefs zu unterlassen, da es den Glanz der Krystalle verdarb.) Die Krystalle wurden bei 100° getrocknet. Sie sind im durchfallenden Licht prachtvoll carmosinroth, während ihre reflectirte Farbe ein intensives Bronzegrün von stark metallischem Glanz ist. So lebhaft erscheint diese letztere Farbe im Tageslicht, dafs ein Freund, dem ich das Präparat zeigte, dasselbe für Bronzefeilspähne hielt.

Anfänglich hielt ich dieses Salz für das gesuchte Thalliumplatinocyanid, ich fand jedoch bald, dafs diefs nicht der Fall war, da das Salz bei Behandlung mit Säuren stark aufbraust und viel Kohlensäure entwickelt; das Brausen hält beträchtliche Zeit an und es bleibt ein blafsrother Rückstand. Thalliumplatinocyanid dagegen ist gelblichweifs und ohne allen Dichroïsmus. Man kann dasselbe darstellen, indem man Baryumplatinocyanid mit der äquivalenten Menge Thalliumsulfat zersetzt und die vom Baryumsulfat abfiltrirte Flüssigkeit zur Krystallisation bringt. Da mithin das obige Salz augenschein-

lich nicht das gesuchte Thalliumplatinocyanid sein konnte, schritt ich zur Analyse desselben.

Die Verbrennung wurde mit granulirtem Kupferoxyd bei vorgelegtem metallischem Kupfer ausgeführt im luftleeren Rohr unter Anwendung der Sprengel'schen Luftpumpe, wie es Frankland und Armstrong *) beschrieben. Die Gase wurden abgepumpt und analysirt.

So wurden erhalten bei Anwendung von 0,2991 Grm. Substanz 5,089 pC. Kohlenstoff und 4,697 pC. Stickstoff. Wiederholte Bestimmungen des Stickstoffs ergaben 4,607, 4,679, 4,586 pC.; der Kohlenstoff kam ein wenig höher, im Mittel von fünf Analysen zu 5,204 pC.

Das Thallium wurde durch Jodkalium aus der durch Ammoniak alkalisch gemachten Lösung (wodurch das Jodid sehr unlöslich wird) gefällt und als TlJ bestimmt.

0,3452 Grm. gaben 0,3890 TlJ, entsprechend 0,2395 Tl oder 69,37 pC.

0,4965 Grm. gaben 0,5596 TlJ, entsprechend 0,3448 Tl oder 69,24 pC., Mittel 69,305 pC.

Das Platin wurde bestimmt durch Schmelzen des Salzes mit saurem schwefelsaurem Kali; hierdurch wird Thallium in Sulfat verwandelt, Cyan und Kohlensäure werden zersetzt und ausgetrieben, das Platin hinterbleibt als Metall.

0,2635 Grm. gaben 0,0446 Pt oder 16,88 pC.

Nach den erhaltenen Zahlen ist das Salz eine Verbindung von einem Molecul Thalliumcarbonat mit einem Molecul Thalliumplatinocyanid oder $PtTl_2Cy_4Co(TlO)_2$; das Moleculargewicht dieser Verbindung ist 1177,4 und die Berechnung ergiebt folgende Zusammensetzung. In 100 Theilen :

	berechnet	gefunden (im Mittel)
C_5	5,10	5,20
N_4	4,76	4,66
O_2	4,08	3,96 (aus dem Verlust)
Pt	16,76	16,88
Tl_4	69,30	69,30
	100,00	100,00 Tl = 204,0, Pt = 197,4.

Mit warmer Salpetersäure entwickelte das Salz unter Aufbrausen Kohlensäure und liefs einen rothen Rückstand,

*) Journal of the Chemical Society [2] VI, 90.

der nach sorgfältigem Auswaschen mit warmem Wasser in siedendem Wasser gelöst, beim Erkalten in langen farblosen Nadeln auskrystallisirte.

0,3242 Grm. wurden wie oben verbrannt und gaben 6,785 pC. Kohlenstoff und 7,916 pC. Stickstoff; diese Zahlen stimmen mit der Zusammensetzung des Thalliumplatinocyanids, welches verlangt 6,76 pC. Kohlenstoff und 7,86 pC. Stickstoff.

Das Salz wird erhalten durch Vermischen von 4,334 Grm. Platincyankalium PtK_2Cy_4, $3(OH_2)$ mit 9,360 Grm. Thalliumcarbonat, wobei folgende Reaction statthat:

$$PtK_2Cy_4 + 2\,CO(TlO)_2 = PtTl_2Cy_4,\ CO(TlO)_2 + CO(KO)_2.$$

Durch Jodkalium wird das Salz in folgender Weise zersetzt:

$$PtTl_2Cy_4CO(TlO)_2 + 4KJ = 4TlJ + PtK_2Cy_4 + CO(KO)_2.$$

Man kann das Salz auch darstellen durch Vermischen von 7,094 Grm. Platincyanthallium mit 4,680 Grm. Thalliumcarbonat, wobei einfache Verbindung eintritt. Auch durch Vermischen von 4,384 Grm. Platincyanbaryum mit 9,360 Grm. Thalliumcarbonat kann dasselbe erhalten werden, gemäfs der Gleichung:

$$PtBaCy_4 + 2\,CO(TlO)_2 = PtTl_2Cy_4CO(TlO)_2 + COBaO_2.$$

Die Bildung aus Platincyankalium ist sehr sonderbar und ist eine empfindliche Reaction; denn ein Krystall von Thalliumcarbonat färbt sich sofort roth, wenn er mit einer Lösung von Platincyankalium befeuchtet wird.

Das Salz ist fast unlöslich in kaltem Wasser und löst sich nur schwierig in heifsem. Die wässerige Lösung ist absolut farblos; sie scheidet beim Erkalten das Salz nicht wieder ab, wenn sie nicht sehr concentrirt ist; sie setzt jedoch weifse Krystalle ab, die entweder ein Hydrat oder blofs eine Mischung der beiden gleichzeitig abgeschiedenen Bestandtheile sind; ich habe diefs noch nicht entschieden, doch neige ich stark zu der letzteren Ansicht.

Zum Umkrystallisiren des Salzes bedient man sich am Besten einer heifsen wässerigen Lösung von Thalliumcarbonat,

welche so verdünnt ist, dafs sie beim Erkalten nichts absetzt. Ich habe die wässerige Lösung mit dem Spectroscop untersucht und keine Absorptionsbänder gefunden, obwohl ich wegen der tiefen Färbung der Krystalle solche zu finden erwartete.

Bei sorgfältiger Untersuchung einiger besonders grofser und reiner Krystalle unter dem Mikroscop fand ich, dafs dieselben rechtwinkelige Prismen sind; zufällig erhielt ich auch einige Krystalle, welche mit blofsem Auge gesehen in eine Spitze zu endigen schienen. Die Vergröfserung liefs leicht ersehen, dafs dieselben aus einer Anzahl stufenförmig aufeinander gesetzter Würfel bestehen und in einen einzigen kleinen Würfel endigen. Die Krystalle sind ohne Wirkung auf das polarisirte Licht. Ihre Krystallform ist somit total verschieden von derjenigen des Thalliumcarbonats und des Thalliumplatinocyanids, welche beide dem rhombischen System angehören.

Dieser völlige Wechsel der Krystallgestalt macht es wahrscheinlich, dafs das Salz nicht ein eigentliches Doppelsalz, d. h. eine blofse moleculare Vereinigung der beiden Componenten, sondern einen Körper von complicirterer Natur vorstellt.

Ueber die Einwirkung der Schwefelsäure auf die natürlichen Alkaloïde;

von *H. E. Armstrong* *).

Die Einwirkung der Schwefelsäure auf die natürlichen Alkaloïde wurde zuerst von Arppe untersucht, der 1845

*) Journal of the Chemical Society [2] IX, 56. Die Versuche bilden einen Theil der in Gemeinschaft mit dem verstorbenen Dr. Matthiessen begonnenen Reihe von Untersuchungen.

einen aus Morphin erhaltenen Körper beschrieb, für welchen er die Formel $4(C_{35}H_{46}N_2O_6) + 5SO_3$ aufstellte. Laurent und Gerhardt *), gestützt auf ihre Untersuchungen über die Amide und Anilide, bezweifelten die Richtigkeit dieser Formel, da diese eine Reaction ohne alle Analogie voraussetzt; sie unterzogen daher den Gegenstand einer erneuten Untersuchung, welche sich sowohl auf Morphin als auf Narcotin erstreckte. Nach den Ergebnissen ihrer Versuche gaben sie den erhaltenen Körpern die Formeln $C_{34}H_{36}N_2O_8S$ und $C_{46}H_{48}N_2O_{16}S$ und die Benennungen Sulfomorphid resp. Sulfonarcotid, indem sie dieselben von den neutralen Sulfaten durch Ausscheidung der Elemente von 2 Mol. OH_2 ableiteten:

$$2\,C_{17}H_{19}NO_3,\ H_2SO_4 - 2\,OH_2 = 2\,C_{17}H_{17}NO_2,\ SO_2.$$
$$2\,C_{23}H_{26}NO_7,\ H_2SO_4 - 2\,OH_2 = 2\,C_{23}H_{24}NO_7,\ SO_2.$$

Sie betrachteten dieselben als wahre Amide, welche zu den neutralen Sulfaten der betreffenden Basen in der nämlichen Beziehung stünden, wie Sulfamid und Sulfanilid zu den neutralen Sulfaten von Ammoniak und Anilin. Es gelang ihnen nicht, durch Kali eine Base aus der Narcotinverbindung auszuscheiden, und dieſs scheint sie in ihrer Ansicht von der Constitution jener Verbindungen noch weiter bestärkt zu haben.

Die Erfahrungen über die Constitution der organischen Basen, welche wir Matthiessen und Anderen verdanken, machten es höchst unwahrscheinlich, dafs den erwähnten Körpern die von Laurent und Gerhardt angenommene Constitution zukomme; sie befähigten zu Vermuthungen über die wahre Natur derselben: die Entdeckung des Apomorphins nämlich wies sofort auf die Möglichkeit hin, dafs der aus Morphin erhaltene Körper nichts anderes als schwefelsaures Apomorphin sei, zumal die Beschreibung seiner Eigenschaften ziemlich mit den charakteristischen Eigenschaften dieser Base

*) Ann. chim. phys. [3] XXIV, 112.

übereinstimmt. Die Identität derselben wurde bewiesen durch Matthiessen und Wright, welchen es gelang, Apomorphin aus dem durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Morphin in zugeschmolzenen Röhren bei 100° erhaltenen Product zu isoliren. Diefs machte für die in ähnlicher Weise aus Narcotin und Codeïn entstehenden Körper eine ähnliche Constitution wahrscheinlich; eine Voraussetzung, die jedoch durch den Versuch sich nicht bestätigt hat.

Wird Narcotin mit einem Ueberschufs von Säure (gewöhnliche concentrirte Schwefelsäure und Wasser zu gleichen Volumen) in einer offenen Porcellanschale auf dem Wasserbad erhitzt, so nimmt die Masse allmälig eine dunklere Farbe an und wird nach einiger Zeit fast plötzlich dunkelroth. Man giefst dieselbe jetzt in eine beträchtliche Menge warmen Wassers, in welchem sie sich völlig auflöst, und fügt einen gelinden Ueberschufs von Ammoniak zu, wodurch die Base als ein amorpher fast weifser Niederschlag gefällt wird. Dieser wird auf ein Filter gebracht und mit warmem Wasser gewaschen. Er ist sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in kohlensaurem Natron, leicht löslich in Kali; unter Wasser erhitzt backt er zu einer zähen halbflüssigen Masse zusammen. Dieses Verhalten liefs sofort die wahrscheinliche Natur der Base vermuthen; denn alle die angegebenen Eigenschaften stimmen überein mit denjenigen des Dimethylnornarcotins; die weitere Untersuchung zeigte bald, dafs diefs wirklich der Fall sei. Das Product wurde gereinigt durch Auflösung in Salzsäure und Zusatz von Soda im Ueberschufs, um etwaiges Monomethylnornarcotin zu entfernen, welches in diesem Reagens löslich ist; nach Wiederauflösung in Salzsäure wurde ein Ueberschufs von Kali zugesetzt, welcher Dimethylnarcotin auflöst, etwaiges Nornarcotin oder Narcotin aber ungelöst läfst. Die alkalische Lösung wurde dann durch Salzsäure neutralisirt und mit Ammoniak versetzt; die so

erhaltene Base wieder in Salzsäure gelöst und durch Soda gefällt wurde mit Aether ausgezogen, die ätherische Lösung mit Salzsäure ausgeschüttelt; aus dieser salzsauren Lösung endlich wurde die Basis mit Ammoniak gefällt, gewaschen, bei 100° getrocknet und analysirt :

I. 0,4917 Grm. gaben 0,2332 OH_2 und 1,1397 CO_2.
II. 0,366 Grm. gaben 0,1724 OH_2 und 0,8455 CO_2.

In 100 Theilen :

	Berechnet	Gefunden	
	$C_{21}H_{21}NO_7$	I.	II.
C	63,16	63,2	63,1
H	5,26	5,2	5,24.

Die Identität der Basis mit Dimethylnornarcotin wird durch diese Zahlen aufser Zweifel gesetzt.

Die Umwandlung des Narcotins ist vollständig, und wenn man die Reaction unmittelbar beim Auftreten der rothen Farbe durch die ganze Masse unterbricht, so wird ein fast reines Product erhalten, wie aus der folgenden Analyse des rohen Productes hervorgeht, welches durch unmittelbares Ausfällen der Base mit Ammoniak und Auswaschen mit warmem Wasser erhalten wurde :

0,54 Grm. gaben 0,265 OH_2 und 1,247 CO_2 oder 63,0 pC. C und 5,4 pC. H.

Die Reaction fand daher statt gemäfs der Gleichung :

$$C_{22}H_{23}NO_7 + H_2SO_4 = C_{21}H_{21}NO_7 + CH_3HSO_4.$$

Die gebildete Methylätherschwefelsäure wird jedoch wieder zersetzt in Schwefelsäure und Methylalkohol, denn durch Zusatz von überschüssigem Baryumcarbonat, Filtriren und Eindampfen zur Trockne wird kein lösliches Barytsalz erhalten.

Zur vollständigen Umwandlung von 50 Grm. Narcotin fand ich nöthig, 2 bis 3 Stunden zu erhitzen. Durch Fortsetzung des Erhitzens über den oben erwähnten Punkt kann ein zweites Atom Methyl und wahrscheinlich noch ein drittes eliminirt werden; aber man erhält ein sehr unreines Product, indem schweflige Säure entwickelt wird und theilweise Verkohlung stattfindet.

Die Analyse eines rohen Productes, durch fortgesetztes Erhitzen gewonnen, gab folgende Resultate :

0,4125 Grm. gaben 0,1945 OH_2 und 0,937 CO_2 oder 61,9 pC. C und 5,2 pC. H.

Wahrscheinlich war die von Laurent und Gerhardt analysirte Substanz eine Mischung der Sulfate von Di- und Monomethylnornarcotin. Als Amid und nicht als Sulfat einer Basis fafsten sie dieselbe offenbar deshalb auf, weil Dimethylnarcotin sich in Kali auflöst und weil auf Zusatz einer

Säure das entsprechende Salz ausfällt, welches sich erst in einer grofsen Menge Wassers wieder auflöst. Als sie ihr Product mit Salpetersäure behandelten, erhielten sie eine gelbe Substanz, welche sich in Ammoniak löste, selbstverständlich enthielt die Lösung Schwefelsäure; wird dagegen die wie angegeben bereitete reine Substanz in gleicher Weise behandelt, so erhält man auch den gelben Körper, wahrscheinlich ein Nitrosubstitutionsproduct, aber keine Spur von Schwefelsäure ist zu entdecken.

Wenn man *Codeïn* in ähnlicher Weise behandelt und so lange erhitzt, bis der durch kohlensaures Natron erzeugte Niederschlag nicht merklich mehr zunimmt, dann in Wasser aufnimmt, mit kohlensaurem Natron ausfällt, wieder löst in Salzsäure und wieder fällt mit kohlensaurem Natron (diese Operation wurde zweimal wiederholt, um alles Codeïn zu entfernen), dann mit Aether auszieht und den Aether mit Salzsäure ausschüttelt, so erhält man ein krystallinisches Hydrochlorat, welches bei der Analyse Zahlen giebt, die sehr gut mit den für salzsaures Codeïn sich berechnenden übereinstimmen.

I. 0,517 Grm. gaben 0,309 OH_2 und 1,2162 CO_2.
II. 0,5725 Grm. gaben 0,3423 OH_2 und 1,3558 CO_2.
III. 0,2257 Grm. gaben 0,0905 AgCl.

In 100 Theilen :

	berechnet		gefunden I.	gefunden II.	gefunden III.
C_{18}	216	64,38	64,15	64,58	—
H_{22}	22	6,26	6,64	6,64	—
NO_2	62	—	—	—	—
Cl	35,5	10,50	—	—	10,4.

Ein Platinsalz wurde mit gleichem Resultat analysirt :

0,552 Grm. gaben 0,1067 Pt oder 19,32 pC.

$2(C_{18}H_{21}NO_2HCl)PtCl_4$ verlangt 19,5 pC.

Das erste Product der Einwirkung von Schwefelsäure auf Codeïn ist mithin ein mit demselben isomerer Körper von folgenden Eigenschaften : durch kohlensaures Natron wird die Base als schneeweifser amorpher Niederschlag gefällt. (Codeïn fällt erst nach einiger Zeit aus concentrirten Lösungen und immer krystallinisch.) Das salzsaure Salz krystallisirt in Gruppen von anscheinend hexagonalen Pyramiden, strahlenförmig von einem gemeinsamen Centrum ausgehend; es ist von dem entsprechenden Codeïnsalz dadurch verschieden, dafs es seine beiden Molecule Krystallwasser bei 100° verliert, während jenes bei 100° nur $^3/_4$ des Wassers und das letzte $^1/_4$ erst bei 120° abgiebt. Das Platinsalz ist gänzlich amorph und kann wasserfrei erhalten werden durch

Trocknen bei 100°, während das Codeïnchloroplatinat krystallinisch ist und nicht sein ganzes Krystallwasser unter 100° entweichen läfst. Das amorphe Platinsalz enthält 1 Mol. Krystallwasser, welches es schon bei längerem Stehen über Schwefelsäure abgiebt. Gerhardt's Beschreibung der Base weicht von der meinigen insofern ab, als er angiebt, nicht allein die Base, sondern auch alle ihre Salze seien amorph.

Durch weitere Einwirkung der Schwefelsäure wird, wie ich mich überzeugt habe, zuerst 1 Mol. OH_2 aus 2 Mol. Codeïn abgespalten, indem eine zwischen Codeïn und Apocodeïn intermediäre Verbindung entsteht, eine Art von Anhydrid; weiter tritt 1 Mol. OH_2 aus 1 Mol. Codeïn aus, und ich glaube, dafs durch fortgesetzte Einwirkung der Säure auf dieses Apocodeïn Apomorphin gebildet, d. h. CH_3 entfernt wird. Ich bin jedoch noch nicht ganz sicher über die genauen Umstände, unter welchen die erste dieser Veränderungen statthat; da die Producte amorph sind, ist es äufserst schwierig, eine genügende Trennung zu erzielen.

Was das Morphin angeht, so war ich leider noch nicht im Stande, solche Mengen von Material in Arbeit zu nehmen, um sichere Angaben machen zu können; ich halte es aber für wahrscheinlich, dafs es wie Codeïn zuerst in eine isomere Modification verwandelt wird, und dafs auch eine zwischen ihm und Apomorphin intermediäre Verbindung existirt, welche durch Ausscheidung von 1 Mol. OH_2 aus 2 Mol. Morphin entsteht.

Andere Basen ergaben mir bei Behandlung mit Schwefelsäure gänzlich negative Resultate; weder Strychnin noch Papaverin werden davon im Geringsten angegriffen, selbst nicht bei vielstündiger Digestion.

Es scheint interessant, diese Untersuchung auf solche Basen auszudehnen, von welchen man weifs, dafs sie die Methylgruppe enthalten, wie Brucin und Caffeïn; mit diesen habe ich bereits Versuche begonnen.

Ausgegeben den 25. September 1871.

Druck von Wilhelm Keller in Giefsen.

ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN UND REDIGIRT

VON

F. WÖHLER, J. LIEBIG, H. KOPP,
E. ERLENMEYER, J. VOLHARD.

BAND CLX.

MIT EINER (IRRTHÜMLICH MIT BAND CLXI BEZEICHNETEN)
LITHOGRAPHISCHEN TAFEL.

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.
1871

ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN UND REDIGIRT

VON

F. WÖHLER, J. LIEBIG, H. KOPP,
E. ERLENMEYER, J. VOLHARD.

NEUE REIHE. BAND LXXXIV.

MIT EINER (IRRTHÜMLICH MIT BAND CLXI BEZEICHNETEN) LITHOGRAPHISCHEN TAFEL.

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.
1871.

Inhaltsanzeige des CLX. Bandes.

Erstes Heft.

Seite

Ueber Dissociation und Rückbildung des carbaminsauren Ammoniums; von Alex. Naumann 1

Untersuchungen aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Halle.

55) Verbindungen des Wismuthoxyds mit der Schwefelsäure; von A. Leist 29

56) Notiz über Diäthylidenlactamidsäure; von W. Heintz 35

Ueber das Verhalten von Stärke und Dextrin gegen Jod und Gerbsäure; von Victor Griefsmayer 40

Ueber Phtalsäurederivate; von Aug. Faust 56

Ueber Naphtalinderivate; von A. Faust und E. Saame 65

Ueber die Acetylderivate der Kohlehydrate, des Mannits und seiner Isomeren und einiger anderer Pflanzenstoffe; von M. P. Schützenberger 74

Ueber die Entstehung und Eigenschaften der Monochlorcitramalsäure; von J. Gottlieb 101

Ueber die Nitrirung des Chloroforms; von Edmund J. Mills . 117

Zweites Heft.

Seite

Ueber Anthracenderivate; von C. Graebe und C. Liebermann 121

Ueber einige Stickstoffverbindungen des Anthrachinons; von Rud. Böttger und Theodor Petersen 145

Ueber den Vierfach-Bromkohlenstoff; von Thomas Bolas und Charles E. Groves 160

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium in Greifswald.

81. Ueber Toluylenalkohol, Isotoluylenalkohol und Stilbenalkohol; von H. Limpricht und H. Schwanert 177

Ueber eine wesentliche Verbesserung in der Methode der fractionirten Destillation; von Eduard Linnemann 195

Ueber die Chlorhydrate des Hydroxylamins; von W. Lossen . . 242

Darstellung von absolutem Alkohol; von E. Erlenmeyer . . . 249

Zur Lagerungsformel des Allylalkohols; von Ed. Linnemann . 251

Ueber die Fabrikation der Mennige; von G. Mercier 252

Bemerkung; von Aug. Horstmann 256

Drittes Heft.

Ueber Valeriansäuren verschiedenen Ursprungs; von Emil Erlenmeyer und Carl Hell 257

Ueber die städtischen Grundwasser; von Dr. Carl Aeby in Bern 303

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium von Dr. Hilger, Docent der Chemie an der Universität zu Würzburg.

I. Ueber Thiercellulose; von Dr. Schäfer aus Wiesbaden 312

II. Ueber das Vorkommen chondrigener Substanz in den Tunicaten; von Demselben 330

III. Neues Vorkommen des Inosits im Pflanzenreiche und Ueberführung desselben in Paramilchsäure; von Dr. Hilger 333

Seite

IV. Ueber die Verbreitung von Paralbumin in den serösen Transsudaten; von Demselben 338

Ueber die künstliche Bildnng des Dulcits; von G. Bouchardat . 338

Ueber das krystallisirte Aconitin; von Duquesnel 341

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CLX. Bandes erstes Heft.

Ueber Dissociation und Rückbildung des carbaminsauren Ammoniums;

von *Alex. Naumann.*

1) *Einleitende Bemerkungen.*

Für das experimentelle Studium der Dissociationserscheinungen möchte sich unter den festen Körpern von gasförmigen Zersetzungsproducten gegenwärtig kaum eine geeignetere Substanz finden lassen, als das carbaminsaure Ammonium $CH_6N_2O_2$. Die Zersetzungsproducte desselben, Kohlensäure und Ammoniak, greifen das Quecksilber nicht an und es lassen sich daher die betreffenden Beobachtungen bequem anstellen im Vacuum über Quecksilber. Ferner findet die Vergasung des carbaminsauren Ammoniums bei leicht herstellbaren Wärmegraden statt. Die im Laufe eines Jahres zur Verfügung stehenden und unter Beobachtung einfacher Vorsichtsmafsregeln in einem Zimmer längere Zeit annähernd constant bleibenden Lufttemperaturen reichen vollständig aus, um einen grofsen Theil der Curve der Dissociationsspannungen des carbaminsauren Ammoniums für beliebig nahe liegende Temperaturen zu ermitteln. Es ist dieser Umstand in vorliegendem Falle um so mehr von Belang, als der Eintritt der einer bestimmten Temperatur zugehörigen Spannung nur äufserst

langsam erfolgt und deshalb zur Erlangung brauchbarer Ergebnisse andauernd gleichbleibende Temperaturen erfordert werden, wie sie sich durch Dämpfe verschiedener Flüssigkeiten nur für verhältnifsmäfsig wenige Temperaturpunkte und auch bei Anwendung einer durchsichtigen Flüssigkeit, etwa von Wasser, nur unvollkommen erreichen lassen.

Die *Darstellung des carbaminsauren Ammoniums* geschah nach dem von Basaroff *) beschriebenen Verfahren, durch Einleiten von trockenem Ammoniak und Kohlensäure in ein weites, in kalt gehaltenen absoluten Alkohol einmündendes Rohr, Erhitzen des sich ausscheidenden Körpers sammt des Alkohols in zugeschmolzenen Röhren nicht weit über 100° und Trocknen der sich bei langsamem Erkalten ausscheidenden blätterigen Krystalle durch schnelles Abpressen zwischen Fliefspapier und Verbringen über Kalihydrat. Das so dargestellte carbaminsaure Ammonium war vollständig trocken und bei verhältnifsmäfsig niedriger Temperatur vollkommen vergasbar. In einem Fläschchen befindliche 0,0386 Grm. desselben waren längere Zeit im Vacuum auf 78° erhitzt worden, worauf das Fläschchen beim Zurückwägen die unbedeutende Gewichtszunahme von nur 0,0003 Grm. zeigte.

2) *Nachweis der Nichtflüchtigkeit des carbaminsauren Ammoniums in unzersetztem Zustand.*

Der Molecularformel der unzersetzten Verbindung $CH_6N_2O_2$ würde die Dampfdichte $\frac{78}{28{,}943} = 2{,}695$ entsprechen; nach vollständiger Spaltung in $2NH_3 + CO_2$, also in drei Molecule, wäre die Dichte $\frac{2{,}695}{3} = 0{,}898$. Hinreichend genaue Dampfdichtebestimmungen bei verschiedenen Temperaturen und

*) Journal für praktische Chemie 1870, N. F. I, 283.

Drucken würden demnach ein Urtheil gestatten über die Beschaffenheit des Vergasungsproductes des carbaminsauren Ammoniums unter den jeweiligen Umständen.

Früher schon sind von Bineau und von H. Rose Untersuchungen über die Dampfdichte des carbaminsauren Ammoniums angestellt worden.

Bineau *) liefs trockene Kohlensäure mit dem doppelten Volum Ammoniak in einer graduirten Röhre sich verbinden und erwärmte das gebildete Salz wie bei der Dampfdichtebestimmung nach dem Verfahren von Gay-Lussac, wobei dasselbe weit unter 100° ein der Summe der Volume der angewandten Gase gleiches Gasvolum entwickelte, nach Anbringung aller wegen der Veränderungen von Temperatur und Druck erforderlichen Berichtigungen. Bineau fügt an diese Mittheilung nun folgende irrige Bemerkung, zu der Ihn wohl eine ungenaue Beobachtung eines weiter unten zu besprechenden Verhaltens des carbaminsauren Ammoniums und der Mischung seiner Zersetzungsproducte verleitet hat: „Läfst man hierauf das gasförmige Product sich abkühlen, so verdichtet es sich erst weit unterhalb seiner Entstehungstemperatur.“ Hiernach schlofs Bineau auf eine Zersetzung des carbaminsauren Ammoniums durch Wärme, und gründete deshalb weitere Versuche zur Dampfdichtebestimmuug auf eine Verdampfung in der Kälte, indem Derselbe **) ein gemessenes Volum trockener Luft bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit in Berührung liefs mit einer gewissen Menge des carbaminsauren Ammoniums und die so erhaltene Gasmischung nach einander mit trockener Oxalsäure und mit Kali oder umgekehrt behandelte, unter Beobachtung der jeweilig eintretenden Volumveränderungen. Auf diese Weise gelangte

*) Ann. de chim. et de phys. 1838, LXVII, 240.

**) Daselbst 1838, LXVIII, 434.

Derselbe zu dem Ergebnifs, dafs der Dampf des carbaminsauren Ammoniums $^1/_3$ seines Volums an Kohlensäure und $^2/_3$ seines Volums an Ammoniak enthalte, dafs demnach keine Condensation stattfinde und sich für den Dampf des carbaminsauren Ammoniums die Dichte 0,902 berechne. Bineau hält hiernach die Ansicht für vielleicht wirklich begründet, dafs das carbaminsaure Ammonium auch bei niederer Temperatur sich in seine Componenten zersetze, wie bei der Einwirkung von Wärme nach oben mitgetheilten Wahrnehmungen.

H. Rose *) fand die Dampfdichte des carbaminsauren Ammoniums nach dem Verfahren von Dumas bei 176° zu 0,905 und bei 140° zu 0,894, welche Werthe mit den Beobachtungen von Bineau übereinstimmen. Derselbe widerspricht jedoch der von Bineau für höhere Temperaturen bestimmt gemachten und für niedrige zugelassenen Annahme einer Zersetzung des carcaminsauren Ammoniums, indem Er die Richtigkeit der von Bineau gemachten Wahrnehmung, dafs das durch Wärme erzeugte gasförmige Product den luftförmigen Zustand unterhalb seiner Entstehungstemperatur bewahre, in Zweifel zieht, und behauptet die Verflüchtigung des unzersetzten Salzes auf Grund der Beobachtung, dafs dasselbe ohne Veränderung seiner Zusammensetzung sublimirt werden könne.

Die erwähnten Bestimmungen deuten zwar, trotz der entgegenstehenden Meinung von H. Rose, nach unseren jetzigen Kenntnissen auf einen Zerfall des carbaminsauren Ammoniums in drei Molecule hin. Es bietet aber das besprochene Verfahren von Bineau zur Ermittelung der Dampfdichte des carbaminsauren Ammoniums bei niedrigen Temperaturen nur eine geringe Genauigkeit. Auch hatte man damals keine Veranlassung, in dem von einer Verbindung gelieferten Dampf,

*) Poggendorff's Annalen 1839, XLVI, 368.

der wahrscheinlicherweise aus den Zersetzungsproducten derselben bestand, neben diesen auch noch die gleichzeitige Gegenwart von unzersetzter Verbindung zu vermuthen und nach letzterer durch sorgfältigere Untersuchung zu fahnden, wie wir diefs jetzt thun müssen nach den übereinstimmenden Ergebnissen, welche das theoretische und experimentelle Studium der Dissociationserscheinungen unterdefs geliefert hat. Zudem läfst sich gegenwärtig das carbaminsaure Ammonium nach dem Darstellungsverfahren von Basaroff in gröfserer Reinheit erhalten.

Ich habe deshalb zur Entscheidung der zunächst sich aufdrängenden Frage, ob die bei niedrigeren Temperaturen auch im Vacuum aus dem carbaminsauren Ammonium sich bildenden Gase aufser den Zersetzungsproducten, Kohlensäure und Ammoniak, auch noch unzersetztes carbaminsaures Ammonium beigemischt enthielten, bei verschiedenen Temperaturen die Dampfdichte ermittelt unter Anwendung des Hofmann'schen Apparats. Die Temperaturen 100°, 78°, 47°, 37° wurden hergestellt durch die Dämpfe von Wasser, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und einer Mischung von Aether und Schwefelkohlenstoff. Die Messung der Quecksilbersäule geschah mit einem Messingmafsstab von winkelförmigem Querschnitt mit kurzem eisernen Ansatz.

In nachfolgender Tabelle sind die erhaltenen Versuchsergebnisse zusammengestellt :

Dichte der dem carbaminsauren Ammonium entstammenden Gase.

Substanzmenge	Temperatur	Druck	Volum	Dichte	
				gefunden	berechnet für $2\,NH_3 + CO_2$
0,0180 Grm.	37°	144 MM.	93 CC.	0,896	0,898
0,0386	47	403	74,1	0,890	„
0,0180	78	160	95,1	0,893	„
0,0386	78	422,5	77,3	0,892	„
0,0180	100	169,5	95,5	0,891	„

Es sei hier schon vorläufig bemerkt, dafs z. B. bei der zuerst aufgeführten Bestimmung das Erhitzen des Apparats nahezu eine Stunde lang fortgesetzt werden mufste, bis das Volum constant wurde, wiewohl die Umstände einer raschen Vergasung möglichst günstige waren, wie sie weiter unten eingehend bezeichnet sind.

Nach den vorstehenden Versuchswerthen ist das carbaminsaure Ammonium unzersetzt nicht flüchtig, sondern es zerfällt bei seiner Vergasung vollständig in Kohlensäure und Ammoniak. Gemäfs den weiter unten S. 14 mitgetheilten Beobachtungen über die Dissociationsspannungen des carbaminsauren Ammoniums bei verschiedenen Temperaturen sind dieselben nicht weit unterhalb 0° überhaupt nicht mehr von Belang. Würde also bei irgend einer Temperatur das carbaminsaure Ammonium noch unzersetzt in Gasform bestehen können, so könnte diese nicht viel niedriger sein und würde also den Beobachtungstemperaturen vorstehender Tabelle so nahe liegen, dafs bei letzteren als Mitteltemperaturen einem merklichen Bruchtheil der Molecule Temperaturen zukommen müfsten, welche den unzersetzten Zustand bedingen würden. Dann müfsten aber auch die Dichten gröfser sein als 0,898, was nach obiger Tabelle nachgewiesenermafsen nicht der Fall ist.

Die aus vorstehender Erörterung sich ergebende Nichtflüchtigkeit des carbaminsauren Ammoniums wird noch besonders bestätigt durch den Umstand, dafs auch bei niedrigen Temperaturen, bei welchen die Spannung gering ist, der Eintritt dieser Spannung nur äufserst langsam erfolgt, sowohl wenn der Sättigungszustand vorher noch nicht erreicht, als auch wenn er überschritten war durch Abkühlung nach vorheriger, längere Zeit andauernder höherer Temperatur. Es ist diefs ein Verhalten, welches sich bei der blofsen Verdampfung unzersetzt flüchtiger fester Körper nicht zeigt, wie durch besondere, in dieser Richtung mit Anderthalbchlorkohlenstoff und

mit Naphtalin von mir ausgeführte Versuche neulich *) nachgewiesen wurde.

3) *Ausführung der Beobachtungen und Correctionen.*

In Folge der schon erwähnten langen Dauer der Dissociation und der Rückbildung des carbaminsauren Ammoniums wird die Untersuchung der Aenderung der Zersetzungsspannung mit der Temperatur erschwert, die Genauigkeit der Versuchswerthe verringert und die Möglichkeit ausgeschlossen, brauchbare Beobachtungen für beliebige Temperaturen zu erreichen, wie sich letztere vorübergehend durch die Dämpfe von Flüssigkeitsmischungen von allmälig steigendem Siedepunkt herstellen lassen.

Genauere Bestimmungen konnten deshalb nur ausgeführt werden für die Lufttemperaturen, wie sie im Laufe eines Jahres zur Verfügung stehen, und für die constanten Siedetemperaturen einiger Flüssigkeiten. Die ersteren Versuche wurden in einer cylindrischen Glasröhre ausgeführt, die letzteren in dem Hofmann'schen Dampfdichtebestimmungsapparat, also ebenfalls in einer cylindrischen Glasröhre mit umgebendem Glasmantel für die Erwärmung vermittelst durchströmender Dämpfe. Das Quecksilber wurde warm in die erwärmte und gut ausgetrocknete Röhre eingefüllt und nach dem Erkalten die Substanz im Ueberschufs in das Vacuum der in Quecksilber mündenden Röhre eingebracht. Um gemäfs den bei Vorversuchen gemachten Erfahrungen die Dissociations- und Rückbildungszeit möglichst zu verringern, wurde auch für die Beobachtungen bei Lufttemperaturen die Innenwand der Röhre mit fester Substanz leicht überkleidet durch längeres Erhitzen und langsames Abkühlen, welche Operatio-

*) Diese Annalen CLIX, 334; im Auszug Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1871, 646.

nen sich zweckmäfsig durch vorübergehende Anwendung des Glasmantels und von Flüssigkeitsdämpfen von höherer Temperatur, wie Alkoholdampf oder Wasserdampf, bewerkstelligen lassen. Durch den Beschlag auf der Innenwand des Vacuums wird die Erlangung von brauchbaren Beobachtungswerthen überhaupt erst ermöglicht, da so die Dauer bis zum Eintritt des Gleichgewichtszustandes auf fast nur eine Stunde zurückgeführt werden kann, während hierzu selbst Tage erforderlich sein können, wenn sich die feste Substanz nur auf der Oberfläche der Quecksilbersäule und hier und da an der Wand befindet.

Die einzelnen auf S. 14 verzeichneten Versuchsreihen wurden je nach erneuter Füllung der Röhre, theilweise auch mit verschiedenen Röhren von anderem Querschnitt und anderer Höhe ausgeführt. So wurde z. B. die Beobachtungsreihe V erhalten unter Anwendung eines nach oben sich verengenden Rohrs von 12 MM. gröfstem Durchmesser. Die Vergleichung derselben mit der unter Anwendung einer vollkommen cylindrischen Röhre von 16 MM. Durchmesser erhaltenen Reihe VI ergiebt die Unabhängigkeit der Dissociationsspannung von der Gestalt des Vacuums. Es liegen nämlich die Abweichungen von 2 bis 3 MM. bei gleichen Temperaturen innerhalb der Grenzen der bei höheren Temperaturen gröfseren Versuchsfehler, was auch daraus hervorgeht, dafs sie für verschiedene Beobachtungen auch in verschiedener Richtung stattfinden.

Die Beobachtungen der den einzelnen Temperaturen zugehörigen Dissociationsspannungen wurden im Ganzen eben so häufig bei rückgehender als bei aufsteigender Gasspannung angestellt. Dabei zeigten sich die Werthe unabhängig davon, ob das Gleichgewicht nach einer Temperaturerhöhung durch vermehrte Zersetzung, oder nach einer Temperaturerniedrigung durch vermehrte Rückbildung sich herstellte.

Die Temperaturen der Versuchsreihen I, II, III waren Lufttemperaturen, wie sie im Laufe eines Jahres in einem ungeheizten Zimmer mit aufsergewöhnlich dicken Wänden bei zweckentsprechendem Oeffnen und Schliefsen der Fenster hergestellt werden konnten. Die gröfste Genauigkeit bietet die Versuchsreihe III, da die Temperaturen 2,5° bis 24° in willkürlicherer Weise wiederholt und von gröfserer Beständigkeit erhalten werden konnten, als die niedrigeren der Reihen II und I.

Die zwischen 20 und 40° liegenden Temperaturen der Reihe IV wurden durch Wasser erzeugt, welches genügend rasch den Mantel des Apparates durchströmte, so dafs der Temperaturunterschied des oben einströmenden und des unten ausfliefsenden Wassers für die niedrigeren Temperaturen nicht von Belang war, für 28° nur 0,4° betrug, wenn er auch für 40° bis zu 0,7° stieg. Bei der grofsen Langsamkeit, mit welcher die Zersetzung des carbaminsauren Ammoniums den jeweiligen Temperaturänderungen folgt, sind die aus kleinen und rascheren Temperaturschwankungen entspringenden Fehler bedeutend geringer, als unter sonstigen Verhältnissen, und entspricht der Stand der Quecksilbersäule nahezu der Mitteltemperatur.

Die Beobachtungsreihen V und VI wurden unter Anwendung des Hofmann'schen Dampfdichtebestimmungsapparates und der Dämpfe von Aether, von Schwefelkohlenstoff und von einer Mischung von Schwefelkohlenstoff und Alkohol erhalten. Zur Beschleunigung des Eintritts der einer bestimmten Temperatur zugehörigen Spannung wurde der Apparat nach Einbringung des carbaminsauren Ammoniums einige Zeit durch Wasserdampf erhitzt und durch langsames Erkalten die Innenwand mit überschüssiger Substanz überzogen. Trotzdem betrug auch bei diesen höheren Temperaturen die Dauer bis zum Eintritt eines constanten Quecksilberstands gegen $1^1/_2$ Stunden, wenn von gewöhnlicher Temperatur ausgegangen wurde, und

nicht viel weniger, wenn die Ausgangstemperatur der Beobachtungstemperatur näher lag, sei es in aufsteigender oder in absteigender Richtung. Für eine solche Zeit konnte die Temperatur der Dämpfe auch bei Anwendung gröfserer Mengen von Flüssigkeit nicht genau constant erhalten werden. Es wurde deshalb durch geeignetes Auffüllen der Flüssigkeit des Siedegefäfses dafür Sorge getragen, dafs wenigstens zu der Zeit, zu welcher die einer Temperatur zugehörige Spannung ungefähr erreicht war, die betreffende Temperatur 15 bis 30 Minuten lang constant blieb oder nur ganz geringe und allmälige Aenderungen erlitt. Dabei wurden die Wärmegrade sowohl an einem in das Siedegefäfs als an einem in den Mantel des Apparats eingelassenen Thermometer beobachtet. Beide Angaben zeigten sich nur dann verschieden, wenn das Flüssigkeitsvolum nur einen kleinen Bruchtheil des Rauminhalts des Siedegefäfses ausmachte, in welchem, übrigens thunlichst vermiedenen Falle die Angaben des im Mantel befindlichen Thermometers als mafsgebend betrachtet wurden.

Aufser den Correctionen bezüglich der Temperatur der Quecksilbersäule konnte auch eine Berichtigung hinsichtlich der kleinen Mengen permanenter Gase, deren Gegenwart im Vacuum nicht vollständig auszuschliefsen ist, angebracht werden. Durch höheren Druck, wie er durch starkes Neigen des Rohrs erzeugt wird, findet nämlich eine so gut wie vollständige Condensation des Ammoniaks und der Kohlensäure zu carbaminsaurem Ammonium statt. Wenn sich hierbei schon das zurückbleibende kleine Gasvolum ungefähr schätzen läfst, so wird der Einflufs desselben auf den Druck noch sicherer erkannt durch Wiederaufrichten des Rohrs zur senkrechten Stellung und möglichst rasches Ablesen des Volums und Messen der Quecksilbersäule. Bei der grofsen Langsamkeit, mit welcher das carbaminsaure Ammonium in der Kälte sich zersetzt, erhält man hierdurch eine Maximalgrenze für

den Druck der permanenten Gase, welche besonders bei den niedrigeren Wintertemperaturen den von denselben wirklich ausgeübten Druck kaum übersteigen möchte. Diese Correction wurde insbesondere für die Versuchsreihe III in angeführter Weise durch wiederholte Beobachtungen ermittelt. Dieselbe wurde dann für die anderen Versuchsreihen festgestellt durch Vergleichung der Beobachtungswerthe dieser Reihen bei denselben Lufttemperaturen mit den corrigirten Werthen der Reihe III. Dieses Verfahren war gerechtfertigt, nachdem mit den Beobachtungen bei 14 MM. Rohrdurchmesser der Reihe III gleichzeitig angestellte Messungen an einem anderen Rohre von 17 MM. Durchmesser und gröfserer Höhe, bei welchem die Innenwand des Vacuums Anfangs gar nicht und später nur zum kleineren Theile mit festem carbaminsaurem Ammonium beschlagen war, gelehrt hatten, dafs durch diese veränderten Verhältnisse auch bei den verschiedenen Lufttemperaturen nur die Zeitdauer bis zum Eintritt der den verschiedenen Temperaturen zugehörigen Spannungen der Reihe III, nicht aber der Betrag der letzteren geändert wird.

Die Beobachtungsreihe VII wurde in Ermangelung von Flüssigkeiten von constanten, innerhalb 50° und 60° liegenden Siedepunkten durch Anwendung des Gay-Lussac'schen Dampfdichtebestimmungsapparats erhalten. Da hierbei eine in allen Theilen des Apparats übereinstimmende, längere Zeit constante Temperatur sich nicht erreichen läfst, die Spannungsunterschiede für geringe Temperaturdifferenzen aber schon sehr grofs sind und ferner bei der geringen Höhe der Quecksilbersäule eine directe Erwärmung durch das Quecksilber von unten nicht ausgeschlossen ist, so stehen die Angaben dieser Versuchreihe an Sicherheit bedeutend hinter denjenigen der anderen Reihen zurück.

4) *Dissociationsspannungen des carbaminsauren Ammoniums.*

In den nachfolgenden Tabellen sind zunächst die Beobachtungswerthe jeder Versuchsreihe zusammengefafst, unter gleichzeitiger Angabe, aus wie viel einzelnen Beobachtungen der einer jeden aufgeführten Temperatur entsprechende und in Millimetern Quecksilberhöhe angegebene Betrag der Dissociationsspannung hervorgegangen ist. Die mitgetheilten Dissociationsspannungen sind nämlich die Mittelwerthe sowohl der bei den aufgeführten Temperaturen unmittelbar beobachteten, als auch der für dieselben aus Beobachtungen bei nur um höchstens wenige Zehntel Grade niederen und höheren Temperaturen durch Interpolation abgeleiteten Werthe.

Die gröfste Genauigkeit bietet die Versuchsreihe III. Die Einzelbeobachtungen für dieselbe Temperatur zu verschiedenen Zeiten zeigten entweder vollständige Uebereinstimmung, oder waren nur um wenige Zehntel Millimeter verschieden; in ganz vereinzelten Fällen war die Abweichung jedoch gröfser und betrug im Maximum 1,8 MM. Nach den früheren, weiter unten S. 16 ff. durch eingehendere Mittheilung von Versuchen belegten Ausführungen über die Langsamkeit, mit welcher die Spannungsänderung den Temperaturänderungen folgt, versteht es sich von selbst, dafs bei raschen Temperaturänderungen die Abweichung noch ungleich gröfser sein kann. Aber es wurden nur Ablesungen berücksichtigt und später überhaupt nur ausgeführt, wenn eine während längerer Zeit beständige Temperatur vorausgegangen war. Als besonderes Merkzeichen hierfür diente die vollkommene oder nahezu vollkommene Uebereinstimmung der Lufttemperatur des Zimmers mit der Temperatur der grofsen Quecksilbermasse in der Wanne. Die erwähnten vereinzelten Abweichungen finden ihre Erklärung

darin, dafs das eben angeführte Beurtheilungsmittel zuweilen trügerisch ist, wenn nämlich zufällig die Lufttemperatur nach kurzem Ausschlag eben erst zur Quecksilbertemperatur zurückgekehrt ist. — Die früher mit geringeren Erfahrungen und unter theilweise ungünstigeren, oben S. 9 bezeichneten Verhältnissen angestellten Versuchsreihen I, II und IV besitzen eine geringere Sicherheit. — Die bezüglich ihrer Ausführung oben S. 9 besprochenen Versuchsreihen V und VI zeigen in ihren aufgeführten, wenn auch nicht weit von einander abstehenden Mittelwerthen bei denselben Temperaturen doch einen geringeren Grad von Uebereinstimmung, als er sich selbst für die Einzelbestimmungen der Reihe V ergab. Ich darf diefs darauf zurückführen, dafs durch einen besonderen, bei Reihe VI eingetretenen Umstand die Thermometerablesung ebensowohl um Weniges zu hoch, als zu niedrig ausfallen konnte. — Am wenigsten zuverlässig sind die nothgedrungen nach einem mehr abweichenden Verfahren erhaltenen Beobachtungen der Reihe VII aus oben S. 11 angegebenen Gründen.

Dissociationsspannungen des carbaminsauren Ammoniums $CH_6N_2O_2$.

Versuchsreihe I			Versuchsreihe II			Versuchsreihe III			Versuchsreihe IV			Versuchsreihe V			Versuchsreihe VI			Versuchsreihe VII		
Temperatur	Dissociationsspannung	Anzahl der Versuche	Temperatur	Dissociationsspannung	Anzahl der Versuche	Temperatur	Dissociationsspannung	Anzahl der Versuche	Temperatur	Dissociationsspannung	Anzahl der Versuche	Temperatur	Dissociationsspannung	Anzahl der Versuche	Temperatur	Dissociationsspannung	Anzahl der Versuche	Temperatur	Dissociationsspannung	Anzahl der Versuche
	MM.			MM.			MM.			MM.			MM.			MM.			MM.	
−13°	3,5	1	−7,5°	6	1	2,5°	16,5	1	10,4°	30,2	4	34°	167	5	34°	164	2	55°	591	3
8,8	5,5	1	−5,4	8	1	4	19	4	11,0	31,7	6	41	264	2	42	275	1	57	663	2
6,3	7	2	1,5	13,5	5	5,5	21,6	3	11,5	32,5	5	42	277	3	46	356	2	58	695	2
4,5	7,8	2	4,7	18,5	5	7	23,6	5	12,1	35,2	4	46	353	6						
3	9	1	6	20,7	5	8,2	25,9	3	13,6	38	3									
1,5	10,3	3	7,8	24	6	8,6	26,9	6	14,4	41,5	1									
0	12,1	2	9	27	3	9,3	28,4	5	15	43,7	2									
			10	30,5	1	9,9	29,8	4	16,1	48	1									
			22	74	1	11	31,9	6	17,5	53,5	2									
						11,8	33,65	4												
						12,2	34,5	7	20	64,5	2									
						12,6	35,4	5	21,2	69,2	2									
						13,5	38,7	3	22	74,4	3									
						14,4	41,4	5	23	77	1									
						15,3	43,5	3	25	90	1									
						16,4	48,0	3	28	110	1									
						17	50,0	3	30	124	1									
						17,8	52,8	3	40	245	1									
						18,3	54,9	6												
						19,4	59,7	4												
						19,9	61,8	9												
						20,7	66,0	6												
						21,3	67,7	4												
						21,7	71,0	4												
						22,0	72,0	5												
						22,7	76,5	7												
						23,6	83,2	4												

Aus der graphischen Darstellung der Versuchswerthe der Reihen I und III, der Reihe IV von 20 bis 40°, der Reihen V, VI und VII sind folgende Spannungswerthe entnommen worden, und zwar für die äufsersten Temperaturen von 5 zu 5° und für die zwischenliegenden mit zahlreicheren und genaueren Druckbeobachtungen von 2 zu 2° :

Dissociationsspannungen des carbaminsauren Ammoniums, $CH_6N_2O_2$.

Temperatur	Dissociationsspannung	Temperatur	Dissociationsspannung	Temperatur	Dissociationsspannung	Temperatur	Dissociationsspannung
	MM.		MM.		MM.		MM.
—15°	2,6	10°	29,8	26°	97,5	42°	278
—10	4,8	12	34	28	110	44	316
— 5	7,5	14	39	30	124	46	354
0	12,4	16	46,5	32	143	48	402
2	15,7	18	53,7	34	166	50	470
4	19	20	62,4	36	191	55	600
6	22	22	72	38	219	60	770
8	25,7	24	84,8	40	248		

Hinsichtlich der Darstellung der Versuchsreihen durch die Formel $\lg p = a + b\alpha^r + c\beta^r$ und der darauf sich gründenden Berechnung der Spannung p für beliebige andere innerhalb oder nicht zu weit jenseits der Beobachtung liegende Temperaturen findet sich die etwa gewünschte Anleitung bei G. Zeuner, Grundzüge der mechan. Wärmetheorie 1866, S. 250.

Eine Vergleichung der Werthe vorstehender Tabellen läfst die Stetigkeit der Dissociationsspannungscurve des carbaminsauren Ammoniums ersehen. Gleichen Temperaturerhebungen entspricht ein bei steigenden Wärmegraden zunehmender Spannungszuwachs, wie bei den gesättigten Dämpfen von flüssigen und festen Körpern *).

*) Unter Zugrundelegung des mitgetheilten Verlaufs der Dissociationsspannung des carbaminsauren Ammoniums mit der Temperatur

5) *Dissociations- und Rückbildungsgeschwindigkeiten des carbaminsauren Ammoniums.*

Zunächstfolgende, an zwei verschieden beschaffenen Röhren gleichzeitig angestellte vergleichende Beobachtungsreihen für Lufttemperaturen sollen insbesondere die starke Abhängigkeit der Zeitdauer der Dissociation und Rückbildung des carbaminsauren Ammoniums bis zum Eintritt der Gleichgewichtsspannung von dem Verhältnifs der Gröfse der von überschüssiger fester Substanz gebotenen Oberfläche zum Rauminhalt des Vacuums kennen lehren.

Die cylindrische Glasröhre a hatte einen Durchmesser von 14 MM. und war auf ihrer ganzen Innenfläche von festem carbaminsaurem Ammonium beschlagen.

Die cylindrische Glasröhre b hatte einen Durchmesser von 17 MM. und es befand sich das überschüssige carbaminsaure Ammonium zunächst nur auf der Oberfläche der Quecksilbersäule.

---

könnte man sich vielleicht durch den Vorgang Horstmann's (diese Annal. Suppl. VIII, 124 bis 130) ebenfalls verleiten lassen, die Zersetzungswärme des carbaminsauren Ammoniums berechnen zu wollen gemäfs der Formel der mechanischen Wärmetheorie $r = u\,AT\frac{dp}{dt}$. Diese Formel ist aber auch nach Horstmann's Zugeständnifs (a. a. O. S. 121) nur anwendbar unter der Voraussetzung, dafs „die in dem Körper enthaltene lebendige Kraft der Wärmebewegung sich bei der Zustandsänderung nicht verändert hat." Es ist nun aber diese Voraussetzung überhaupt nicht zulässig bei Zersetzungserscheinungen, wie auch neuerdings von mir (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1871, 759) gegebene Erörterungen darthun. Hiernach erscheinen denn auch die Horstmann'schen Berechnungen von Zersetzungswärmen als durchaus ungerechtfertigt.

Nachschrift : Nach unterdefs von Pfaundler aus dem noch nicht erschienenen Juliheft der Wien. acad. Ber. 2. Abth. LXIV mir mitgetheilten Versuchen über die Energiedifferenz des phosphorsauren Natrons bei verschiedenem Gehalt an Krystallwasser zeigen denn auch die gefundenen Werthe durchaus keine Ueber-

Dissociations- und Rückbildungsgeschwindigkeiten des carbaminsauren Ammoniums bei gewöhnlichen Temperaturen. I.

Zeitpunkt der Beobachtung	Temperatur	Gleichgewichtsspannung	Beobachtete Spannung		Zeitdauer der Aenderung
			Rohr a	Rohr b	
		MM.	MM.	MM.	
10^{50}			0	0	$4^2/_3$ St.
3^{30}	9,7°	29	29	10 *)	
9^{45}	6,8	23,5	23	22	$4^1/_4$
2	8,6	27	27	23	$2^2/_3$
4^{40}	8,6	27	27	23	
8	8,2	26	26	26	$9^3/_4$
5^{45}	12	34	33	28	
10^{15}	8,6	27	27	28,7	8
5^{45} (Abends)	8	25,8	26,5	28,2	$15^1/_4$
9 (Morgens)	4	19	19	25,5	

*) Nach 2 Tagen fehlten immerhin noch einige Millimeter an der Gleichgewichtsspannnng.

Durch Annähern einer glühenden Kohle wurden gröfsere Substanzmengen im Rohre b vergast, in Folge dessen nach Wiedereintritt der gewöhnlichen Temperatur etwa die Hälfte des Vacuums von fester Substanz beschlagen war. Hierdurch nahm die Dissociations- und Rückbildungsgeschwindigkeit im Rohre b zwar beträchtlich zu, blieb aber immerhin noch weit hinter derjenigen des durchaus beschlagenen Rohrs a von geringerem Querschnitt zurück, wie in nachfolgender Zusammenstellung die bedeutend engeren Spannungsschwankungen bei aufeinanderfolgenden Temperaturänderungen zeigen :

---

einstimmung mit den von Horstmann berechneten, wie folgende Zusammenstellung ersehen läfst :

Reaction	Wärmeentwickelung für jedes aufgenommene Klgrm. Wasser	
	nach Pfaundler's Versuchen	nach Horstmann's Rechnung
$Na_2HPO_4 + 7H_2O$	133,47 Cal.	215,2 Cal.
$(Na_2HPO_4 + 7H_2O) + 5H_2O$	124,09	78,6
$Na_2HPO_4 + 12H_2O$	129,56	158,3

Dissociations- und Rückbildungsgeschwindigkeiten des carbaminsauren Ammoniums bei gewöhnlichen Temperaturen. **II.**

Zeitpunkt der Beobachtung	Temperatur	Gleichgewichtsspannung	Beobachtete Spannung Rohr a	Rohr b	Zeitdauer der Aenderung
		MM.	MM.	MM.	
7^{15} (Abends)	19,4°	59,7	61	58	$12^{1}/_{2}$ St.
7^{45} (Morgens)	18,3	54,9	55	56,5	$4^{3}/_{4}$
12^{5}	20,8	66,4	65	59,5	$3^{5}/_{12}$
3^{30}	21	67	68	62	$3^{1}/_{4}$
6^{45} (Abends)	20,7	66	67,5	3,5	$13^{1}/_{2}$
8^{15} (Morgens)	19,6	60,2	60,5	63,5	$13^{3}/_{4}$
10 (des nächsten Morgens)	19,1	58,5	57,5	61	
5^{15} (Abends)	20,5	64,8	64,5	63	$15^{1}/_{4}$
8^{30} (Morgens)	20,1	62,9	62	62,7	$4^{3}/_{4}$
1^{15}	21,7	71	71,8	65,3	$3^{7}/_{12}$
4^{50} (Abends)	21,7	71	71,5	66,2	$16^{11}/_{12}$
9^{45} (Morgens)	21,1	66,6	66	66,5	$7^{1}/_{4}$
5 (Abends)	22	72	72,2	68,7	$15^{1}/_{2}$
8^{30} (Morgens)	21,3	67,7	68,7	68,7	$7^{7}/_{12}$
3^{5}	22,9	78,3	78	70,4	2
5^{5}	22,7	77,5	76,9	70,4	

Aus vorstehend verzeichneten Beobachtungen läfst sich weiterhin schliefsen, dafs sich auch eine durch raschere Aenderungen des Drucks mit dem Barometerstand gestörte Gleichgewichtsspannung im Rohr b nur äufserst träge wiederherstellen wird. Folgende weitere Beobachtungen liefern hierfür die thatsächlichen Belege :

Dissociations- und Rückbildungsgeschwindigkeiten des carbaminsauren Ammoniums bei gewöhnlichen Temperaturen. **III.**

Zeitpunkt der Beobachtung	Temperatur	Gleichgewichtsspannung	Beobacht. Spannung Rohr a	Rohr b	Barometerstand	Zeitdauer der Aenderung
		MM.	MM.	MM.	MM.	
10 (Morgens)	20°	62,4	62,1	60,1	741,6	$13^{2}/_{3}$ St.
11^{40} (des nächsten Morg.)	19,4	59,7	60,5	62	747	
4^{59}	19,2	59	59,8	61	747,5	$5^{1}/_{6}$

Während also der sinkenden Temperatur eine Abnahme der Spannung entsprechen sollte und im durchaus beschlage-

nen Rohr a von geringerem Querschnitt wirklich auch entspricht, zeigt sich in dem nur zur Hälfte beschlagenen Rohr b von gröfserem Querschnitt eine über die Gleichgewichtsspannung hinausgehende Spannungszunahme, in Folge der durch Steigen des Barometers innerhalb $13^1/_2$ Stunden erfolgten Druckzunahme, welche in diesem Zeitraum bei der nur sehr langsam möglichen Rückbildung von carbaminsaurem Ammonium im Rohr b nur theilweise ausgeglichen werden konnte.

Folgende übersichtliche Zusammenstellung von Beobachtungsreihen für höhere Temperaturen, welche mit Ausnahme von V alle an dem nämlichen Glasrohr von 12 MM. Durchmesser mit der nämlichen Beschickung ausgeführt worden sind, sollen sowohl eine nähere Vorstellung geben von der Länge der für die Dissociation und Rückbildung des carbaminsauren Ammoniums bis zum Eintritt des Gleichgewichts in Anspruch genommenen Zeit, als auch einige Einsicht gewähren in die Abhängigkeit der Dissociationsgeschwindigkeit und der Rückbildungsgeschwindigkeit von dem jeweiligen Abstand vom Gleichgewichtszustand, und endlich den bedeutenden Einflufs kennen lehren, welchen auch bei höheren Temperaturen die Gröfse der von fester Substanz gebotenen Oberfläche auf diese Geschwindigkeiten und insbesondere auch auf die Rückbildungszeit ausübt.

Dissociationsgeschwindigkeiten des carbaminsauren Ammoniums bei 34°. IV.

Zeitpunkt der Beobachtung	Temperatur	Abstand unter der 34° entsprechenden Spannung von 166 MM.	Zunahme der Spannung	Zeitdauer der Zunahme
10^{10}	34°	15 MM.	7 MM.	10 Min.
10^{20}	34	6	3	10
10^{30}	34,1	3	1	10
10^{40}	34,2	2		

Dissociationsgeschwindigkeiten des carbaminsauren Ammoniums bei 42°. **V.**

Zeitpunkt der Beobachtung	Temperatur	Abstand unter der 41° entsprechenden Spannung von 262 MM.	Zunahme der Spannung	Zeitdauer der Zunahme	Besondere Bemerkungen
		MM.	MM.	Min.	
11^{10}	41,3°	41			
			21	10	
11^{20}	41,4	22			
			7	10	
11^{30}	41,5	15			
			5	10	
11^{40}	41,7	10			
			3	10	
11^{50}	41,8	7			
			2	10	
12	41,9	5			
			2	10	
12^{10}	41,95	3			
			1	10	
12^{20}	41,95	2			
			1	10	
12^{30}	42	1			
			1	10	
12^{40}	42	0			

Das ganze Vacuum war von fester Substanz beschlagen. Diese Versuchsreihe ist mit einem weiteren Rohr ausgeführt.

Dissociationsgeschwindigkeiten des carbaminsauren Ammoniums bei 46°. **VI.**

Zeitpunkt der Beobachtung	Temperatur	Abstand unter der 46° entsprechenden Spannung von 354 MM.	Zunahme der Spannung	Zeitdauer der Zunahme	Besondere Bemerkungen
		MM.	MM.	Min.	
9^{20}	45,8°	124			
			87	5	
9^{25}	46	37			
			20	5	
9^{30}	46	17			
			7	5	
9^{35}	46	10			
			4	5	
9^{40}	46	6			
			2	5	
9^{45}	46	4			
			1	5	
9^{50}	46	3			
			0,5	5	
9^{55}	46	2,5			
			0,5	5	
10	46	2			
			0,5	5	
10^{5}	46	1,5			
			1,5	17	
10^{22}	46	0			

Das ganze Vacuum war von fester Substanz beschlagen.

Rückbildungsgeschwindigkeiten des carbaminsauren Ammoniums bei 34°. **VII.**

Zeitpunkt der Beobachtung	Temperatur	Ueberdruck über die 34° entsprechende Spannung von 166 MM.	Abnahme der Spannung	Zeitdauer der Abnahme	Besondere Bemerkungen
		MM.	MM.	Min.	
11^{8}	33,9°	80			
			50	5	
11^{13}	33,9	30			
			18	5	
11^{18}	33,9	12			
			7	5	
11^{23}	33,9	5			
			3	5	
11^{28}	34	2			
			2	5	
11^{33}	34	0			
			0	5	
11^{38}	34	0			

Das ganze Vacuum war von einem leichten Anflug fester Substanz überzogen.

Rückbildungsgeschwindigkeiten des carbaminsauren Ammoniums gegen 46°. **VIII.**

Zeitpunkt der Beobachtung	Temperatur	Ueberdruck über der 46° entsprechenden Spannung von 354 MM.	Abnahme der Spannung [1]	Zeitdauer der Abnahme	Besondere Bemerkungen
		MM.	MM.	Min.	
9^{28}	45°	116			Nirgends wurde im Vacuum-Beschlag wahrgenommen. Das carbaminsaure Ammonium setzte sich auf der Oberfläche der Quecksilbersäule, wo das Substanzflöckchen und überschüssige Substanz schwamm, und in deren nächster Nachbarschaft an dem Glase ab.
9^{28}	45,5	111	5	5	
9^{33}	45,5	104	6	5	
9^{38}	45,6	99	5	5	
9^{43}	45,7	91	7	5	
9^{48}	45,8	88	3	5	

[1]) Die hier im Vergleich mit der vorhergehenden und den beiden folgenden Tabellen ausnahmsweise nicht stetig kleiner werdende Abnahme des Ueberdrucks erklärt sich dadurch, dafs die an sich kleine, von der festen Substanz gebotene Oberfläche durch das Aufsteigen des Quecksilbers bei abnehmender Spannung relativ grofsen Schwankungen unterworfen war.

Rückbildungsgeschwindigkeiten des carbaminsauren Ammoniums bei 46°. **IX.**

Zeitpunkt der Beobachtung	Temperatur	Ueberdruck über der 46° entsprechenden Spannung von 354MM.	Abnahme der Spannung	Zeitdauer der Abnahme	Besondere Bemerkungen
		MM.	MM.	Min.	
11^{33}	45,8°	226	35	5	Das Vacuum war an einer drei Finger hohen Stelle mit Substanz überzogen.
11^{38}	46	191	25	5	
11^{43}	46	166	21	5	
11^{48}	46	145	16	5	
11^{53}	46	129	13	5	
11^{58}	46	116	12	5	
12^{3}	46	104	8	5	
12^{8}	46	96			

Rückbildungsgeschwindigkeiten des carbaminsauren Ammoniums bei 46°. **X.**

Zeitpunkt der Beobachtung	Temperatur	Ueberdruck über der 46° entsprechenden Spannung von 354MM.	Abnahme des Ueberdrucks	Zeitdauer der Abnahme	Besondere Bemerkungen
		MM.	MM.	Min.	
4^{30}	45,5°	253	20	5	Das Vacuum beschlug sich unterdefs bis zu 2 Spannen lang.
4^{35}	—	233	45	5	
4^{40}	—	188	70	5	
4^{45}	—	118	41	5	
4^{50}	45,8	77	34	5	
4^{55}	—	53	15	5	
5	45,8	38	7	5	
5^{5}	—	31	5	5	
5^{10}	46	26	3	5	
5^{15}		23			

Die grofse Langsamkeit der Rückbildung des carbaminsauren Ammoniums auch bei niedrigerer Temperatur möge noch die Beifügung folgender, mit einem kürzeren aber etwas weiteren Rohr von 13 MM. Durchmesser ausgeführten Versuchsreihe veranschaulichen :

Rückbildungsgeschwindigkeiten des carbaminsauren Ammoniums bei 20°. **XI.**

Zeitpunkt der Beobachtung	Temperatur	Ueberdruck über der 20° entsprechenden Spannung v. 62,4 MM.	Abnahme des Ueberdrucks	Zeitdauer der Abnahme	Besondere Bemerkungen
		MM.	MM.	Min.	
$10^{35}/_2$	20°	185	45	$2^1/_2$	Das ganze Vacuum war von fester Substanz beschlagen.
10^{40}	20	140	50	5	
10^{45}	20	90	27	5	
10^{45}	20	63	18	5	
10^{50}	20	45	15	5	
10^{55}	20	30	9	5	
11	20	21	6	5	
11^5	20	15	5	5	
11^{10}	20	10	4	5	
11^{15}	20	6	2	5	
11^{20}	20	4	3	10	
11^{30}	20	1	1	5	
11^{35}	20	0	0	5	
11^{40}	20	0			

Der Zusammenfassung der hauptsächlichsten Schlufsfolgerungen aus dem in den nächst vorstehenden 11 Tabellen niedergelegten Versuchsmaterial seien folgende, die Tragweite der in den Tabellen IV bis X verzeichneten Beobachtungen berührende Bemerkungen vorausgeschickt.

Während des Verlaufs sowohl der Dissociation als auch der Rückbildung sind Aenderungen der von dem überschüssigen festen carbaminsauren Ammonium gebotenen Oberfläche nicht ausgeschlossen. Der erstere Fall bedingt leicht eine relative Verringerung, der zweite leicht eine relative Vergröfserung der ursprünglich gegebenen Oberfläche. Es sind deshalb die in den Tabellen aufgeführten, die Geschwindigkeiten der Dissociation und der Rückbildung darstellenden

Zunahmen und Abnahmen der Spannungen in gleichen Zeiten nicht strenge allein abhängig von den beigefügten Abständen vom Gleichgewichtszustand, sondern auch in zweiter Linie von sicher stattfindenden, wenn auch meistens nicht bestimmbaren kleineren Aenderungen der Substanzoberfläche im Vergleich zu dem jeweiligen Rauminhalt des Vacuums. Es werden dadurch die Dissociationsgeschwindigkeiten bei fortschreitender Zersetzung noch kleiner und die Rückbildungsgeschwindigkeiten fallen bei fortschreitender Rückbildung gröfser aus, als sie bei gleichbleibendem Verhältnifs zwischen Substanzoberfläche und Rauminhalt, also bei alleiniger Abhängigkeit von dem jeweiligen Abstand vom Gleichgewichtszustand sein würden. Aufser diesem kleineren Einflufs fällt mitunter eine Aenderung des Rauminhalts ohne entsprechende Aenderung der Substanzoberfläche noch ganz besonders in's Gewicht, wenn nämlich das Vacuum nur zu einem Bruchtheil oben mit fester Substanz beschlagen war, weil dann bei fortschreitender Dissociation durch Sinken der Quecksilbersäule der Rauminhalt des Vacuums sich fortwährend vergröfsert, der Bruchtheil beschlagener Oberfläche mithin abnimmt, dagegen bei fortschreitender Rückbildung durch das Steigen der Quecksilbersäule der Rauminhalt sich verringert, der Bruchtheil beschlagener Oberfläche mithin zunimmt. Dieser einflufsreiche Umstand war ausgeschlossen, wenn die Angabe gemacht ist, dafs das ganze Vacuum mit Substanz beschlagen gewesen sei. Es entsprach dann einer Verkleinerung oder Vergröfserung des Rauminhalts des Vacuums eine verhältnifsgemäfse Verkleinerung oder Vergröfserung der durch vorheriges stärkeres Erhitzen und langsames Abkühlen auf weitere Strecken nach unten beschlagenen Innenwand der Glasröhre.

Die in diesem Abschnitt mitgetheilten Beobachtungen führen zu nachstehenden Schlufsfolgerungen.

Die Dissociationsgeschwindigkeiten und Rückbildungsgeschwindigkeiten sind um so kleiner, je mehr sich die jeweilige Spannung der Gleichgewichtsspannung steigend oder fallend nähert. Doch sind die nach den Tabellen IV, V, VI, VII, IX und X für gleiche Zeiten sich ergebenden Spannungsänderungen kein genaues Mafs für den Einflufs des Abstandes von der Gleichgewichtsspannung, da dieselben noch durch die eben besprochenen unvermeidlichen Aenderungen der relativen Oberflächengröfse der überschüssigen festen Substanz mitbeeinflufst werden.

Die Vergleichung der in den Tabellen I, II und III zusammengestellten Beobachtungen läfst den überaus bedeutenden Einflufs erkennen, welchen die von überschüssiger Substanz gebotene Oberfläche auf die Zeitdauer sowohl der Dissociation als der Rückbildung ausübt. Der Eintritt der Gleichgewichtsspannung wird um so mehr beschleunigt, je gröfser im Vergleich zum Rauminhalt des Vacuums die Oberfläche des carbaminsauren Ammoniums ist. Die fernere Vergleichung der unter sonst übereinstimmenden Versuchsumständen aber bei verschiedener Oberflächengröfse ausgeführten Beobachtungen der Tabellen VIII, IX und X zeigt noch ganz besonders, dafs die Rückbildungsgeschwindigkeit bei derselben Temperatur und bei gleichem Spannungsüberschufs über die der letzteren zugehörige Gleichgewichtsspannung in hohem Grade von der Oberflächengröfse der überschüssigen festen Substanz abhängig und zwar um so gröfser ist, je mehr Oberfläche das feste carbaminsaure Ammonium im Verhältnifs zu dem Rauminhalt des Vacuums bietet.

Für die Dissociation wie für die Rückbildung ergab sich eine Zunahme der Geschwindigkeit durch Vergröfserung der relativen Oberfläche fester Substanz schon aus der Vergleichung der Tabellen I und II bezüglich des Rohrs b. Auf eine auch theoretisch naheliegende Verzögerung des Eintritts

des Gleichgewichtszustandes durch Vergröfserung des Rohrdurchmessers deutet insbesondere noch die Tabelle V, für welche ein Rohr von dem gröfseren Durchmesser 16 MM. statt 12 MM. angewandt wurde, im beiderseitigen Vergleich mit IV und VI.

Weiterhin spricht für eine auch als theoretisches Ergebnifs unter Zugrundelegung der mechanischen Gastheorie sich folgernde geringere Dissociationsgeschwindigkeit bei niedrigerer Temperatur folgende, bei weit abstehender tiefer Temperatur angestellte Beobachtungsreihe im Vergleich mit den Beobachtungen der Tabellen IV und VI :

Dissociationsgeschwindigkeiten des carbaminsauren Ammoniums bei −3,8°.

Zeitpunkt der Beobachtung	Temperatur	Abstand unter der −3,8° entsprechenden Spannung von 8,5 MM.	Zunahme der Spannung	Zeitdauer der Zunahme	Besondere Bemerkungen
		MM.	MM.	Min.	
3^{15}	−3,8°	8	3	15	Das ganze Vacuum war von fester Substanz beschlagen.
3^{30}	−3,8	5	1,5	15	
3^{45}	−3,8	3,5	0,5	15	
4	−3,8	3			

Von den vorstehenden Ergebnissen ist einigermafsen befremdend die lange Zeitdauer bis zum Eintritt des Gleichgewichtszustandes, besonders bei der Rückbildung des carbaminsauren Ammoniums, wiewohl die Gasform der beiden Umsetzungsproducte Kohlensäure und Ammoniak verhältnifsmäfsig günstige Bedingungen für eine möglichst häufige Berührung der Componenten gewährt. Wenn für die Erklärung dieses Verhaltens der Umstand nicht aufser Acht zu lassen ist, dafs die Rückbildung des carbaminsauren Ammoniums das gleichzeitige Zusammentreffen von 2 Moleculen Ammoniak und 1 Molecul Kohlensäure, und zwar zudem in solchen Bewegungszuständen voraussetzt, welche ihre Vereinigung gestatten, so ist doch jedenfalls auch der für die Entstehung

des carbaminsauren Ammoniums weiter nothwendigen theilweisen Umlagerung der elementaren Atome der Componenten ein bedeutender Einfluſs zuzuschreiben, und darf man die Vermuthung hegen, daſs eine bloſse Moleculverbindung $2\,NH_3$, CO_2 sich rascher bilden würde *).

Ferner erscheint nicht minder auffällig der überaus bedeutende Einfluſs, welchen die Vergröſserung der Oberfläche des überschüssigen carbaminsauren Ammoniums auf die Beschleunigung des Eintritts der Gleichgewichtsspannung ausübt.

Es unterscheidet sich durch diese Umstände die Zersetzung des festen carbaminsauren Ammoniums in gasförmige Producte und seine Rückbildung aus letzteren wesentlich von der Ver-

---

*) Nach A. W. Hofmann (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 152; 1870, 584) geht der durch Oxydation des Methylalkohols im starren Zustand erhaltene polymere Methylaldehyd, höchstwahrscheinlich Methylmetaldehyd $C_3H_6O_3$, bei der Dampfdichtebestimmung im Vacuum in den gasförmigen Normalaldehyd CH_2O des Methylalkohols über, aus dem er sich beim Erkalten wieder zurückbildet. In Bezug hierauf macht nun Hofmann (a. a. O. 1869, 157) die Bemerkung: „Als die Dampfdichte des Methylaldehyds bestimmt wurde, stand das Quecksilber nach 10 bis 12 Stunden noch immer sehr viel niedriger und selbst nach zweimal 24 Stunden war der ursprüngliche Punkt noch nicht wieder erreicht worden, ein unverkennbarer Beweis, daſs der Aldehyd nur langsam und allmälig von dem normalen in den polymolecularen Zustand übergeht.“ Diese, freilich nur die Rückbildung des Metaldehyds betreffende Mittheilung stellt den Metaldehyd zu dem carbaminsauren Ammonium bezüglich der oben besprochenen Erscheinungen mindestens in sehr nahe Beziehung. Mit aus diesem Grund halte ich den von Wichelhaus (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 304) aus dem Zeitbedarf des gasförmigen Methylaldehyds beim Uebergang in den festen polymeren Aldehyd gezogenen Schluſs, daſs der letztere eine atomistische und keine moleculare Verbindung sei, vorläufig für sehr gerechtfertigt, hoffe aber demnächst noch bestimmtere Anhaltspunkte zu gewinnen durch Ausdehnung meiner Untersuchungen über Dissociations- und Rückbildungszeit auch auf krystallwasserhaltige und andere mir als Moleculverbindungen erscheinende Körper.

dampfung und Wiederverdichtung fester Körper, wofür auch bei nur geringer Oberfläche der letzteren nach den von mir neulich *) am Anderthalbchlorkohlenstoff und Naphtalin ausgeführten vergleichenden Untersuchungen bis zum Eintritt des Gleichgewichts der Dampfspannung bei Temperaturänderungen eine nur sehr kurze Zeit erfordert wird.

Die beschleunigte Rückbildung des carbaminsauren Ammoniums bei häufigerer Berührung der Componenten mit schon gebildetem festem carbaminsaurem Ammonium erinnert zwar an übersättigte Lösungen und deren Krystallisation, bleibt aber durch diesen Vergleich nicht weniger unerklärt.

6) *Zusammenfassung der Ergebnisse.*

Die Hauptergebnisse der mitgetheilten Untersuchungen über Dissociation und Rückbildung des carbaminsauren Ammoniums sind in folgenden Sätzen zusammengestellt :

1) Das carbaminsaure Ammonium ist unzersetzt nicht flüchtig, sondern zerfällt bei der Vergasung vollständig in Kohlensäure und Ammoniak.

2) Den Zersetzungsproducten des carbaminsauren Ammoniums kommt eine für jede Temperatur constante, wenn auch in ihrem, jedenfalls langsamen Eintritt unter Umständen überaus verzögerte Dissociationsspannung als Gleichgewichtsspannung zu, bei welcher unter den verschiedensten sonstigen Verhältnissen in der nämlichen Zeit stets genau eben so viel Molecule des carbaminsauren Ammoniums zersetzt werden, als sich aus den Zersetzungsproducten zurückbilden.

3) Die Dissociationsspannungscurve des carbaminsauren Ammoniums ist eine stetige und zeigt einen bei steigenden Wärmegraden zunehmenden Spannungszuwachs für gleiche

*) Diese Annalen CLIX, 334; im Ausz. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1871, 646.

Temperaturerhebungen, wie die Dampfspannungscurven von festen und flüssigen Körpern.

4) Die Dissociation und Rückbildung des carbaminsauren Ammoniums geht überaus langsam vor sich, insofern der Eintritt der einer bestimmten Temperatur zugehörigen Gleichgewichtsspannung Stunden bis Tage in Anspruch nimmt, je nach dem Verhältnifs der von dem festen carbaminsauren Ammonium gebotenen Oberfläche zum Rauminhalt des Vacuums.

5) Die Zeitdauer nicht nur der Dissociation, sondern auch der Rückbildung des carbaminsauren Ammoniums wird bedeutend verkürzt durch Vergröfserung der Oberfläche des überschüssigen carbaminsauren Ammoniums.

6) Die Dissociationsgeschwindigkeiten und Rückbildungsgeschwindigkeiten sind unter sonst gleichen Verhältnissen um so kleiner, je mehr sich die jeweilige Spannung der Gleichgewichtsspannung steigend oder fallend nähert.

7) Die Dissociationsgeschwindigkeiten scheinen unter sonst gleichen Verhältnissen, worunter namentlich auch gleicher Abstand von der Gleichgewichtsspannung mit einbegriffen sein soll, bei höheren Temperaturen gröfser zu sein als bei niederen.

8) Die Erklärung der überaus langen Dissociationszeit und Rückbildungszeit des carbaminsauren Ammoniums dürfte — abgesehen von dem für die Rückbildung erforderlichen gleichzeitigen Zusammentreffen von 2 Mol. Ammoniak und 1 Mol. Kohlensäure in für die Vereinigung günstigen Bewegungszuständen — theilweise in der nothwendigen Umlagerung der Atome bei der Zersetzung wie Rückbildung zu suchen sein und keineswegs in dem festen Aggregatzustand des carbaminsauren Ammoniums an sich, da die Zeitdauer der Verdampfung und Wiederverdichtung fester Körper eine sehr kurze ist. Näherer Aufschlufs läfst sich hoffen von der be-

absichtigten Ausdehnung der Untersuchungen über Dissociation und Rückbildung auf weitere Verbindungen verschiedener Art.

Giefsen, 11. September 1871.

Untersuchungen aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Halle.

55. Verbindungen des Wismuthoxyds mit der Schwefelsäure;

von *A. Leist,* stud. pharm.

Vor 27 Jahren hat Heintz drei Verbindungen des Wismuthoxyds mit der Schwefelsäure dargestellt (Pogg. Ann. LXIII, 77):

I. *Ein basisches Salz* $Bi^2O^3SO^3$, durch Auflösen von Wismuthoxyd in Schwefelsäure, Abdampfen der Lösung bis zur Trockne und vorsichtiges gelindes Erhitzen des Rückstandes, bis derselbe gelb geworden ist.

II. *Ein anderes basisches Salz* Bi^2O^3, $2SO^3 + 3H^2O$ dadurch, dafs er zu einer Auflösung von salpetersaurem Wismuthoxyd in Salpetersäure Schwefelsäure hinzusetzte. Es scheiden sich hierbei zarte mikroscopische Nadeln ab, welche von der Mutterlauge dadurch befreit werden müssen, dafs sie erst auf getrocknete Ziegelsteine gelegt und dann zwischen Fliefspapier geprefst werden.

III. *Salz I mit Wasser verbunden* $Bi^2O^3SO^3 + 2H^2O$, welches durch anhaltendes Waschen von Salz II mit kochendem Wasser erhalten wird.

Ein neutrales Salz konnte für sich nicht dargestellt werden. Es gelang Heintz nur, ein solches in Verbindung mit schwefelsaurem Kali zu erhalten, $K^3Bi(SO^4)^3$. Mischt man nämlich eine concentrirte Auflösung von salpetersaurem Wismuthoxyd mit einem Ueberschufs einer Lösung von neutralem oder saurem schwefelsaurem Kali, so scheidet sich dieses Salz als ein krystallinischer Niederschlag ab.

Nach diesen Resultaten spricht Heintz ebendaselbst die Ansicht aus, dafs auf nassem Wege kein neutrales schwefelsaures Wismuthoxyd erhalten werden könne.

Dieser Annahme entgegen will Schulz-Sellack (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft IV, 13) ein neutrales schwefelsaures Wismuthoxyd dargestellt haben von der Formel Bi^2O^3, $3SO^3$. Nach seiner Angabe löst man nämlich Wismuthoxyd in mäfsig verdünnter Schwefelsäure auf und dampft ab, wobei dieses Salz in langen seideglänzenden Nadeln sich abscheiden soll, welche sich nahe bis zum Glühen erhitzen lassen, ohne Zersetzung zu erleiden.

Nach seiner Analyse gaben 1,592 Grm. der Substanz 1,590 $BaSO^4$ und 1,159 BiOCl. Die Rechnung ergiebt hieraus:

	Gefunden	Berechnet
Wismuth Bi^2	58,48	59,09
Schwefelsäure $(SO^4)^3$	41,14	40,91
	99,62	100,00.

Auf Veranlassung des Herrn Professor Heintz habe ich das neutrale Salz ebenfalls darzustellen versucht, jedoch ohne Erfolg. Wohl ist es mir gelungen, zwei in Nadeln krystallisirende Salze zu erhalten, doch ist das eine derselben nach der Analyse ein *saures schwefelsaures Wismuthoxyd*, das andere das unter Nr. II von Heintz auf andere Weise dargestellte *basische schwefelsaure Wismuthoxyd*, welches in diesem Falle nur ein Molecul Wasser weniger enthält, nämlich Bi^2O^3, $2SO^3 + 2H^2O$, statt Bi^2O^3, $2SO^3 + 3H^2O$, was wohl

durch die Gegenwart einer gröfseren Menge Schwefelsäure bedingt sein mag.

Bringt man nämlich Wismuthoxyd in mäfsig verdünnte Schwefelsäure (ungefähr 1 Th. Schwefelsäure auf 2 bis 3 Th. Wasser), so scheint sich Anfangs ein grofser Theil zu lösen, aber fast gleich darauf fällt der gröfste Theil des gelösten Salzes als basisches Wismuthoxyd in Form eines schweren weifsen Pulvers zu Boden. Dieser Niederschlag löst sich nun erst wieder in sehr viel heifser Schwefelsäure von der angegebenen Verdünnung, welche Lösung sich heifs bequem durch Fliefspapier filtriren läfst. (Ich habe, um 15 Grm. Oxyd zu lösen, ungefähr 1 Pfd. concentrirte Säure gebraucht.) Dampft man nun die filtrirte Lösung so weit ein, bis Schwefelsäuredämpfe deutlich entweichen, und läfst dann erkalten, so findet man nach 24 Stunden fast den ganzen Inhalt der Schale zu einer krystallinischen Masse gestanden, welche aus langen seideglänzenden Nadeln besteht. Hierauf läfst man durch grobes Glaspulver den gröfsten Theil der freien Säure schnell ablaufen, aus welcher sich durch weiteres Eindampfen noch eine geringe Quantität dieses Salzes gewinnen läfst. Den Rest der freien Schwefelsäure entfernt man von den Krystallen dadurch, dafs man dieselben auf Ziegelsteinen vor dem Zutritt der Feuchtigkeit der Luft möglichst geschützt kurze Zeit liegen läfst und dann noch zwischen Fliefspapier prefst. Um jede Verunreinigung zu vermeiden, habe ich die Ziegelsteine vorher gehörig mit Schwefelsäure abgewaschen, dann mit Wasser wieder ausgelaugt und getrocknet.

In Wasser ist dieses Salz nicht löslich, sondern nur in Säuren, besonders leicht in Salzsäure und Salpetersäure. Durch Auswaschen mit Wasser wird ihm Schwefelsäure entzogen und ein basisches Salz bleibt zurück. Selbst nach mehrtägigem Auswaschen mit heifsem Wasser zeigte das

Waschwasser noch deutlich Schwefelsäurereaction mit Chlorbaryum.

Nach der qualitativen Analyse bestand das gefundene Salz nur aus Wasser, Wismuthoxyd und Schwefelsäure. Auf Alkalien und namentlich Ammoniak habe ich besonders sorgfältig geprüft, um den Einwurf abzuweisen, dafs ein Doppelsalz, wie sie Heintz und später Lüddecke (a. a. O. S. 82 und diese Annalen CXL, 277) dargestellt haben, vorliegen möchte.

Die quantitative Analyse ist auf folgende Weise ausgeführt worden. Die Substanz habe ich zuerst bei 110° C. getrocknet und aus dem hierbei entstehenden Verluste sowohl, wie auch noch aus dem bei der Rechnung sich herausstellenden das Wasser berechnet. Dann habe ich dieselbe in Salzsäure gelöst, die Lösung etwas mit Wasser verdünnt und nach dem Abfiltriren der etwa in der Lösung schwimmenden Papiertheilchen, die in Abzug gebracht wurden, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff eingeleitet und den freien Schwefelwasserstoff durch weiteres Einleiten von Kohlensäure wieder verjagt. Ich habe mich durch besondere Versuche überzeugt, dafs auf diese Weise alles Wismuth in den Niederschlag gebracht wird, oder dafs die Waschwasser höchstens unwägbare Spuren Wismuth enthalten. Die abfiltrirten Papiertheilchen wurden bei 100° C. auf einem gewogenen Filter getrocknet, gewogen und von der angewandten Substanz in Abrechnung gebracht. Das abfiltrirte Schwefelwismuth habe ich auf einem gewogenen Filter bei 110° C. im Luftbade getrocknet und im Filtrate die Schwefelsäure mit Chlorbaryum ausgefällt und als schwefelsauren Baryt bestimmt.

Ich erhielt folgende Resultate:

I. Aus 1,217 Grm. Salz erhielt ich 0,688 Schwefelwismuth, 1,215 schwefelsauren Baryt und Verlust durch Trocknen bei 110° C. 0,033.

II. Aus 1,420 Grm. Salz 0,803 Schwefelwismuth, 1,433 schwefelsauren Baryt und Verlust durch Trocknen bei 110° C. 0,039.

Hieraus folgt für 100 Theile des Salzes :

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet	
Wismuthoxyd	51,191	51,268	50,99	Bi^2O^3
Schwefelsäure	34,264	34,648	35,16	$4\,SO^3$
Wasser (bei 110° C.)	2,712	2,817	13,85	$7\,H^2O$
Wasser (Verlust)	11,833	11,267		
	100,000	100,000	100,00.	

Formel also Bi^2O^3, $4\,SO^3 + 7\,H^2O$ oder $BiH(SO^4)^2 + 3\,H^2O$.

Die Analysen einer neu dargestellten Portion dieses Salzes gaben für Wasser etwas abweichende Resultate. Besonders war hier der Verlust durch das Trocknen bei 110° C. im Luftbade viel bedeutender, vielleicht weil in jenem ersten Falle die Temperatur des Trockenapparates zu niedrig gewesen war. Da jenes Salz bei der Analyse leider ganz verbraucht war, befand ich mich in der Unmöglichkeit, die Richtigkeit dieser Annahme zu erweisen.

Bei dem neu dargestellten Salze erhielt ich folgende Resultate :

I. Aus 1,624 Grm. Salz erhielt ich 0,874 Schwefelwismuth, 1,546 schwefelsauren Baryt.

II. Aus 0,819 Grm. Salz erhielt ich durch Fällen mit kohlensaurem Ammoniak aus der Lösung des Schwefelwismuths in Salpetersäure 0,400 Wismuthoxyd.

III. 1,618 Grm. Salz verloren bei 110° C. 0,201 und durch Glühen mit Bleioxyd noch 0,109 Wasser.

IV. 1,409 Grm. Salz verloren in gleicher Weise respective 0,175 und 0,090 Wasser.

Hieraus folgt für 100 Theile des Salzes :

	Gefunden I.	II.	III.	IV.	Berechnet
Wismuthoxyd	48,77	48,84	—	—	49,05
Schwefelsäure	32,82	—	—	—	33,83
Wasser (bei 110°C.)	—	—	12,423	12,420	17,12
Wasser (durch Glühen)	—	—	6,737	6,387	
					100,00.

Hiernach also die Formel Bi^2O^3, $4\,SO^3 + 9\,H^2O$.

Wenn die Resultate der Analysen auch nicht völlig übereinstimmen, besonders was den Wassergehalt anbetrifft (die verschiedene Wassermenge erklärt sich wohl aus der verschiedenen Concentration der Schwefelsäure, aus der das Salz sich abgeschieden hatte), so ergiebt sich doch aus dem Verhältnifs der Schwefelsäure zum Wismuthoxyd deutlich, dafs das erhaltene Salz ein *saures* ist und nicht ein *neutrales*. Allerdings ist die Menge der Schwefelsäure im Verhältnifs zum Wismuthoxyd für obige Formel etwas zu gering; allein wenn man bedenkt, wie leicht Wismuthsalze durch Wasser in basische Salze übergehen, so ist dieser Umstand leicht dadurch erklärlich, dafs während der Reinigung des Salzes aus der Luft angezogene Feuchtigkeit dem sauren Salze etwas Schwefelsäure entziehen konnte, die dann beim Pressen in das Fliefspapier gelangte.

Einen Theil dieses Salzes habe ich mehrere Tage lang mit heifsem Wasser ausgewaschen und dann, obgleich das Waschwasser immer noch Schwefelsäurereaction zeigte, nach achttägigem vorsichtigem Trocknen zwischen Fliefspapier bei gewöhnlicher Temperatur analysirt.

1,102 Grm. Salz lieferten 0,949 Schwefelwismuth, 0,314 schwefelsauren Baryt und bei 110° C. 0,039 Wasser.

Hieraus folgt für 100 Theile des Salzes :

	Gefunden
Wismuthoxyd	78,040
Schwefelsäure	9,800
Wasser (bei 110° C.)	3,539
Wasser (Verlust)	8,621
	100,000.

Formel also $4Bi^2O^3$, $3SO^3 + 15H^2O$.

Das in der Hitze auskrystallisirte basische Salz Bi^2O^3, $2SO^3 + 2H^2O$ erhält man, wenn man Wismuthoxyd in mäfsig verdünnter Schwefelsäure löst, heifs filtrirt und nun das Filtrat abdampft. Wenn die Lösung sehr concentrirt

geworden ist, d. h. wenn schon ein grofser Theil Schwefelsäure verdampft ist, scheiden sich schon in der Hitze ebenfalls nadelförmige Krystalle aus, welche aber nicht so lang sind, wie die des sauren Salzes. Diese Krystalle werden auf dieselbe Weise von der Mutterlauge befreit wie das saure Salz, da sie ebenfalls durch Wasser zersetzt werden. Bei der Untersuchung dieses Salzes nach der oben beschriebenen Methode habe ich folgendes Resultat erhalten :

1,051 Grm. Salz lieferten 0,696 Schwefelwismuth, 0,781 schwefelsauren Baryt und bei 110° C. 0,046 Wasser.

Hieraus folgt für 100 Theile des Salzes :

	Gefunden
Wismuthoxyd	69,023
Schwefelsäure	25,499
Wasser (bei 110° C.)	4,291
Wasser (Verlust)	1,187
	100,000.

Formel also Bi^2O^6, $2\,SO^3 + 2\,H^2O$.

Wenn es mir nicht gelungen ist, ein neutrales wasserfreies schwefelsaures Wismuthoxyd nach der von Schulz-Sellack vorgeschriebenen Methode zu erhalten, so enthalte ich mich doch der Behauptung, ein solches Salz existire gar nicht. Gewifs ist aber die Angabe über die Bildungsweise desselben, wie sie Schulz-Sellack giebt, nicht richtig, oder sie entbehrt mindestens der Vollständigkeit.

Halle, den 27. Juni 1871.

---

56. Notiz über Diäthylidenlactamidsäure;

von *W. Heintz.*

In meiner Arbeit „über die Einwirkung des Ammoniaks auf α Chlor- und β Jodpropionsäure“ habe ich erfolglose Ver-

suche erwähnt, aus der α Chlorpropionsäure durch Ammoniak neben Alanin Di- und Triäthylidenlactamidsäure zu erzeugen. Allerdings gelang es auf diese Weise, ersteren Körper in kleiner Menge zu erhalten. Die Hauptmasse der α Chlorpropionsäure war aber in Milchsäure und, geschah die Operation in alkoholischer Lösung, sogar in Aethylmilchsäure verwandelt worden.

Diese Thatsachen liefsen mich vermuthen, dafs die Di- und Triäthylidenlactamidsäure nur schwierig darstellbar sein würden, weshalb ich den Versuch machen wollte, sie durch Einwirkung von α Chlorpropionsäure auf Alanin zu erhalten.

Die deshalb veranlafste Alanindarstellung hat aber unmittelbar schon zur Auffindung vorläufig wenigstens der Diäthylidenlactamidsäure geführt.

Bei der Darstellung des Alanins nach der Methode von Strecker war der Fehler gemacht worden, zu dem Aldehydammoniak zuerst die Salzsäure und dann erst die Blausäure hinzuzufügen. Ich bin noch unsicher darüber, ob dieser Umstand die Bildung jener Säure erleichtert hat, oder nicht. Wenn man meine Beobachtungen mit denen Strecker's vergleicht, so scheint ersteres höchst wahrscheinlich.

Abgesehen davon wurde ganz nach der von Strecker angegebenen Vorschrift verfahren. Nach Scheidung aber des Chlors durch Bleioxydhydrat und des Bleies mit Schwefelwasserstoff gelang es nicht, durch einfaches Verdunsten Alanin in Krystallen zu erhalten. Erst durch Alkoholzusatz schied sich etwas Alanin aus und nach Zusatz von Ammoniak zu der nochmals zum Syrup eingedampften Masse konnte ebenfalls durch Alkohol noch etwas mehr Alanin gewonnen werden.

Die alkoholischen Flüssigkeiten enthielten aber noch viel organische Substanz. Um diese weiterhin kennen zu lernen, habe ich nach Entfernung des Alkohols den Rückstand mit Barythydrat gekocht, um das Ammoniak zu verjagen, den

Baryt mit Schwefelsäure genau ausgefällt und die davon abfiltrirte Flüssigkeit mit Kupferoxyd gekocht. Die blaugrüne Lösung setzte beim Verdunsten blaue undeutlich krystallinische Körner ab, die durch Filtriren und Waschen zuerst mit verdünntem, dann mit starkem Alkohol, endlich durch Umkrystallisation gereinigt wurden.

Der so gewonnene Körper ist das diäthylidenlactamidsaure Kupfer, aus welchem durch Schwefelwasserstoff leicht die Diäthylidenlactamidsäure erhalten werden kann.

Die Diäthylidenlactamidsäure krystallisirt aus der concentrirten wässerigen Lösung in sehr feinen mikroscopischen Nadeln, die, wenn sie sich in verdünntem Alkohol bilden, deutlicher und länger werden. In Wasser ist sie zwar leicht, aber doch ungleich schwerer löslich als die Diäthylenlactamidsäure und auch etwas schwerer als Alanin. In wässerigem Alkohol ist sie schwer, in absolutem nicht löslich.

Ihre Zusammensetzung ergiebt sich durch folgende Daten:

0,2505 Grm. gaben 0,4093 Kohlensäure und 0,1587 Wasser.

0,2369 Grm. gaben 0,1443 Platin.

	Gefunden	Berechnet	
Kohlenstoff	44,56	44,72	6 C
Wasserstoff	7,04	6,83	11 H
Stickstoff	8,65	8,70	1 N
Sauerstoff	39,75	39,75	4 O
	100,00	100,00.	

Bei 100 bis 110° erhitzt verändert die Säure ihr Gewicht gar nicht. Sie krystallisirt also ohne Wasser.

Das diäthylidenlactamidsaure Kupfer ist in Wasser nicht ganz leicht, in Alkohol fast gar nicht löslich und erscheint selbst unter dem Mikroscop nicht deutlich krystallisirt. Man sieht meist nur Körnchen von undeutlich krystallinischer Structur. Nur zuweilen lassen sich deutliche quadratische Täfelchen erkennen. Die Körnchen sind blau, aber viel weniger

dunkelblau, als das Alaninkupfer. Von dem diäthylenlactamidsauren Kupfer unterscheidet es sich vollkommen. Dieses setzt nämlich selbst bei freiwilliger Verdunstung keine Krystalle ab, trocknet vielmehr zu einem blauen durchsichtigen Syrup ein.

Die Analyse dieser Verbindung ergab Folgendes :

0,2687 Grm. verloren bei 110° 0,0417 Wasser.
0,2681 Grm. verloren bei 110° 0,0457 Wasser.
0,2386 Grm. verloren bei 110° 0,0389 Wasser.
0,2916 Grm. verloren bei 110° 0,0480 Wasser.

Hiernach sind zwischen 15,52 und 17,01 pC. Wasser darin gefunden. Diese bedeutenden Schwankungen sind dadurch zu erklären, dafs dieser Körper das Wasser sehr leicht verliert. Schon nach 24 stündigem Stehen über Schwefelsäure ist er so weit vom Wasser befreit, dafs bei 100 bis 110° kaum noch ein geringer Gewichtsverlust eintritt. Je nach dem gerade herrschenden Feuchtigkeitsgrade der Luft konnte also mehr oder weniger Krystallwasser verloren gegangen sein. Zu den folgenden Analysen diente deshalb stets die bei 110° getrocknete, also wasserfreie Substanz.

I. 0,2270 Grm. hinterliefsen geglüht 0,0797 Kupferoxyd.
II. 0,2189 Grm. gaben 0,0932 Platin.
III. 0,2171 Grm. gaben 0,2540 Kohlensäure, 0,0826 Wasser und 0,0763 Kupferoxyd.
IV. 0,2303 Grm. lieferten 0,2693 Kohlensäure, 0,0907 Wasser und 0,0808 Kupferoxyd.

In 100 Theilen :

	I.	II.	III.	IV.	Mittel	berechnet	
Kohlenstoff	—	—	31,92	31,89	31,91	32,37	6 C
Wasserstoff	—	—	4,23	4,38	4,30	4,05	9 H
Kupfer	28,00	—	28,05	28,01	28,03	28,51	1 Cu
Stickstoff	—	6,05	—	—	6,05	6,29	1 N
Sauerstoff	—	—	—	—	29,71	28,78	4 O
					100,00	100,00.	

Die geringe Differenz in den analytischen und den nach der Formel berechneten Zahlen scheint darin ihren Grund zu haben, dafs selbst bei 110° eine kleine, etwa 1 pC. betragende Wassermenge nicht ausgetrieben werden kann. Die Zusammensetzung der wasserhaltigen, noch nicht verwitterten Verbindung darf wahrscheinlich durch die Formel $C^6H^9CuNO^4 + 3H^2O$ ausgedrückt werden.

Zu vorstehend beschriebenen Versuchen diente nur ein kleiner Theil des vorhandenen, von Chlor und Blei freien Materials. Ich habe daher die Gewinnung gröfserer Mengen Diäthylidenlactamidsäure in sicherer Aussicht, und behalte mir vor, später ausführlicher über diese Säure zu berichten, deren Darstellung schon im Gange ist.

Aufserdem bemerke ich, dafs nicht nur in der Mutterlauge, welche von dem beschriebenen Kupfersalz resultirt, sondern auch in dem unlöslichen Bleisalz noch bedeutende Mengen sowohl von Alanin, als auch von Milchsäure entschieden gänzlich verschiedener organischer Substanz vorhanden sind. Körper von der analytischen Untersuchung zugänglicher Beschaffenheit habe ich daraus bis jetzt noch nicht abscheiden können, hoffe aber darin auch die Triäthylidenlactamidsäure zu finden.

Ich enthalte mich für jetzt des Versuches, eine Deutung der Thatsache zu geben, dafs unter den obwaltenden Umständen neben Alanin eine der Diglycolamidsäure entsprechende Säure entstanden ist.

Halle, den 5. August 1871.

Ueber das Verhalten von Stärke und Dextrin gegen Jod und Gerbsäure;

von *Victor Griefsmayer.*

Das chemische Verhalten der Stärke und ihrer Derivate ist verhältnifsmäfsig noch wenig aufgeklärt. Ich glaube durch die Mittheilung des Folgenden einiges neue Licht in diese schwierige Materie zu bringen.

Ein Haupterkennungsmittel für die Stärke ist die bekannte Jodreaction. Obwohl die verschiedenen Farbennuancen, die hierbei auftreten können, längst bekannt sind, so hat man doch die denselben zu Grunde liegenden Vorgänge nicht entsprechend verfolgt, geschweige denn die betreffenden chemischen Reactionen selber erklärt.

Jod ist aber nicht das einzige Mittel, um die Stärke von den verschiedenen ihr mehr oder weniger verwandten Dextrinarten zu unterscheiden und neben denselben aufzufinden. Wir besitzen noch ein anderes charakteristisches Reagens, ich meine nicht das wohl hierfür vorgeschlagene Brom, das sich als ganz unbrauchbar erweist, sondern die *Gerbsäure.*

Die Hauptursache, warum man hinsichtlich dieser Frage bisher so Manches übersehen hat, scheint mir darin zu liegen, dafs man immer mit zu concentrirten Flüssigkeiten arbeitete. Es gilt diefs sowohl für das Jod, als auch für die in dieser Richtung noch ungleich weniger beachtete Gerbsäure.

Bei den nachfolgenden Versuchen verwendete ich stets folgende Flüssigkeiten :

Eine $^1/_{10000}$ normale Jodlösung dargestellt aus der $^1/_{10}$ normalen durch Verdünnen mit Wasser auf das Tausendfache.

Eine wässerige Gerbsäurelösung welche 3,5 Grm. reinen Tannins in 300 CC. enthält.

Einen filtrirten Kleister, dem ich immer folgende Concentration gab : 3,5 Grm. Weizenstärke wurden mit 50 CC. Wasser kalt angerührt und sodann in 300 CC. siedendes Wasser gegossen; ich liefs noch einige Minuten aufkochen und filtrirte heifs, wobei jedoch immer ein sehr beträchtlicher Rückstand auf dem Filter bleibt.

Bei derartigen Untersuchungen mufs man stets mit frisch bereitetem Stärkekleister arbeiten; denn filtrirter Kleister (um nicht zu sagen Stärke*lösung* — worauf ich später zurückkomme) ist in fortwährender chemischer Veränderung begriffen.

Verhalten von Jod und Gerbsäure gegen Stärkelösungen.

Wenn man in 20 CC. von obiger Kleisterlösung $^1/_{1000}$ normale Jodlösung resp. Gerbsäurelösung von angegebener Concentration tropfen läfst, so erhält man, wenn die Stärkelösung bei gewöhnlicher Temperatur einige Zeit an der Luft stehen bleibt, an den einzelnen aufeinander folgenden Tagen die nun mitzutheilenden Reactionen.

Erster Tag.

a) *mit Jod* : 1 bis 7 CC. Jodlösung erzeugen *gar keine* Reaction; die Flüssigkeit bleibt farblos; erst bei Zusatz von 7,5 bis 8 CC. tritt eine *violette* Nüance auf.

Läfst man nun Jodlösung aus der Bürette weiter zufliefsen, so erhält man zwischen 9 und 10 CC. einen blauen Stich, der aber erst bei 16 CC. deutlich hervortritt.

Bei 20 CC. überwiegt das Blau über das Violett entschieden und sättigt sich so fortwährend bis zu 25 CC., wo übrigens noch immer ein violetter Stich bemerkbar bleibt.

b) *Mit Gerbsäure.* : Der erste Tropfen erzeugt sofort Fällung von gerbsaurer Stärke, schüttelt man, so löst sich dieselbe; der nächste Tropfen bewirkt von neuem einen Niederschlag, der nun bleibend ist und beim Umschütteln nicht

wieder verschwindet. Erwärmt man, so verschwindet der Niederschlag, beim Erkalten stellt er sich wieder ein.

Nicht filtrirter frischer Kleister verhält sich eben so.

Zweiter und dritter Tag.

Keine Veränderung.

Vierter Tag.

In der Kleisterlösung ist bereits eine flockige Ausscheidung sichtbar; sie wird neuerdings filtrirt und die Reactionen sind ähnlich wie am ersten Tage.

Fünfter Tag.

a) *mit Jod* : bei 11 CC. schwach violett; bei 17 CC. Stich in's Blaue, welches bis 25 CC. immer intensiver wird, aber mehr in's Lila spielt;

b) *mit Gerbsäure.* : gleiche Reaction wie am ersten Tage.

Sechster Tag.

a) *mit Jod* : erst bei 20 CC. tritt ein merklich violetter Ton auf, der bis zu 25 CC. nicht stark wächst;

b) *mit Gerbsäure* : bei einigen Tropfen entsteht zwar ein Niederschlag, aber er verschwindet wieder beim Schütteln; erst mehrere Tropfen erzeugen dauernden Niederschlag.

Siebenter Tag.

a) *mit Jod* : bei 22 CC. violetter Ton, der bei 25 CC. in's *Rothe* übergeht und bei 30 CC. *rein roth* wird;

b) *mit Gerbsäure* : erst mit 10 CC. entsteht Opalisirung und nach einiger Zeit setzt sich ein geringer Niederschlag ab.

Achter Tag.

a) *mit Jod* : bei 10 CC. rother Stich, der nach Maſsgabe des Zuflusses von Jodlösung wächst und bei 20 CC. schon *vollkommen roth* wird;

b) *mit Gerbsäure* : Ueberschuſs des Fällungsmittels erzeugt nur Opalisirung.

Neunter Tag.

a) *mit Jod : roth;*

b) *mit Gerbsäure : keine Fällung.*

Zehnter Tag.

a) *mit Jod, keine Färbung.*

Mit Ueberschufs von Jodlösung gelbliche Färbung, von der verdünnten Jodlösung herrührend.

b) *mit Gerbsäure : nichts.*

In dieser Verfassung nun bleibt die Kleisterlösung 1 bis 2 Tage und dann bildet sich Zucker, der mit Fehling'scher Lösung leicht nachgewiesen werden kann. Nach weiteren 8 Tagen ist auch der Zucker verschwunden und die Flüssigkeit ist stark *sauer.*

Bevor ich nunmehr zur Erklärung der Thatsachen schreite, die ich eben vorgeführt habe, mufs ich noch Einiges auf die Färbung Bezügliche vorausschicken.

Wenn man eine $^1/_{10}$ normale Jodlösung etwa 6 Wochen an der Luft stehen läfst, so wird sie vollständig entfärbt. Eine $^1/_{1000}$ normale Jodlösung braucht bei gewöhnlicher Temperatur und mäfsiger Expositionsfläche ungefähr 3 bis 6 Tage bis zur Entfärbung.

Eine $^1/_{10000}$ normale entfärbt sich über Nacht.

Eine frische Kleisterlösung, mit 2 bis 3 Tropfen $^1/_{10}$ normaler Jodlösung intensiv blau gefärbt, ist ebenfalls über Nacht entfärbt.

Eine ältere Kleisterlösung, die mit Jod roth wird, zeigt dasselbe Verhalten je nach der Jodmenge, ja bei Anwendung von $^1/_{10000}$ normaler Jodlösung schon nach $^1/_4$ Stunde.

Wenn man in eine solche Kleisterlösung vorsichtig einen Tropfen $^1/_{10}$ normaler Jodlösung fallen läfst, so bemerkt man einen schwarzen Ton, der sich durch das Roth zieht und erst bei innigerer Vermischung verschwindet; ich werde darauf zurückkommen.

In allen diesen Fällen liegt die Vermuthung nahe, dafs hier Jod verdunstet. Die Sache ist aber nicht so ganz glatt, es bildet sich vielmehr in der mit Jod versetzten Kleisterlösung beim Stehen, rascher bei künstlicher Erwärmung, Jodwasserstoffsäure, wie aus folgenden Reactionen deutlich hervorgeht.

Versetzt man nämlich solche entfärbte Lösungen mit einem Körnchen salpetrigsauren Kali's und fügt einen Tropfen verdünnter Schwefelsäure zu, so erhält man die schönste Jodreaction, und zwar in den verblafsten Kleisterlösungen, je nach ihrem früheren Zustande, blau oder roth. Es zeigt sich hierbei das Eigenthümliche, dafs die gebildete Jodwasserstoffsäure einen conservirenden und quasi antiseptischen Einfluſs auf den Kleister ausübt; denn derselbe Kleister, der nach einer gewissen Zeit mit Jod sich roth färbt, wird, wenn man ihn zuerst im frischen Zustande mit Jod bis zur intensiven Bläuung versetzte und darauf bis zur Entfärbung stehen liefs, auch fernerhin bei neuem Jodzusatz blau gefärbt und so in infinitum.

Selbstverständlich mufs man hier eine Jodlösung einfach in Wasser und nicht, wie bei mehr gesättigter erforderlich, mit Jodkalium bereitet, verwenden.

Macht man den Versuch mit den verblafsten (jodkaliumfreien) Jodlösungen, welche keinen Kleisterzusatz erhalten hatten, so zeigt sich dasselbe. Man giebt etwas Kleister hinein, keine Reaction; nun etwas salpetrigsaures Kali und verdünnte Schwefelsäure, und es erscheint sofort intensives Blau.

Optische Erklärung der Farbenerscheinungen bei der Jodstärkereaction.

Wenn man ein hohles Glasprisma (sogenanntes Flüssigkeitsprisma, in unserem Falle sehr lang und mit sehr spitzem Winkel an der brechenden Kante) mit $^1/_{1000}$ normaler Jod-

lösung füllt, so erscheint die letztere allmälig abgetönt gelb; füllt man ein zweites mit blauer Jodstärkelösung — so erscheint der Flüssigkeitskeil abgetönt blau.

Stellt man die beiden so beschickten Prismen neben einander, so dafs die brechenden Kanten von einander abgewendet sind und sieht nun durch die gemeinsame Schicht der beiden Flüssigkeiten, so nimmt man eine grüne Färbung wahr. Bringt man nun drittens eine mit roth gewordener Jodstärkelösung (i. e. Dextrin) beschickte Proberöhre hinter die Schicht der beiden gefärbten Lösungen und sieht nun an der entsprechenden Stelle durch alle drei, so erhält man *schwarz*; da roth und grün sich unvollständig complementiren. Hierin haben wir also die Erklärung der erwähnten Schwarzfärbung der Einfallstelle beim Eintropfen von Jodlösung unter den betreffenden Umständen. Der Versuch mit den Prismen ahmt den Vorgang beim Eintropfen der Jodlösung in dextrinhaltige Stärkelösung in höchst eleganter und überzeugender Weise nach. Der in Rede stehende unbestimmte schwärzliche Farbenton rührt von der Gesammtwirkung der blauen Jodstärkereaction, der rothen Joddextrinreaction und der natürlichen braungelben Farbe der Jodlösung her.

Das blaue und rothe Prisma allein mit einander combinirt geben hingegen violett oder lila, je nach der Concentration.

Schlufsfolgerungen.

Aus allen obigen Thatsachen folgt für mich, dafs man gezwungen ist, drei Stadien oder Metamorphosen anzunehmen, welche die Stärke durchlaufen mufs, wenn man sie mit heifsem Wasser behandelt und dann die Lösung sich selbst überläfst, bis sie schliefslich in Glucose und andere Producte verwandelt ist.

1) *Stärkelösung (Dextrin* Balling's, *Granulose).* — Wenn man den Kleister in obiger Weise bereitet und heifs filtrirt,

so hat man eine ganz klare Lösung vor sich. Erst nach längerem Stehen und völligem Erkalten opalisirt sie, nach einigen Tagen setzt sie einen Niederschlag ab; filtrirt man von demselben ab, so hat man wieder eine völlig klare Lösung, die aber freilich schon einiges Dextrin enthält.

Uebrigens mufs ich hier gleich bemerken, dafs man eine *völlig* dextrinfreie Stärkelösung (Kleister) auf dem angegebenen Wege überhaupt nicht erhalten kann; denn nach den mitgetheilten Versuchen erhält man in ganz frisch bereiteten filtrirten Lösungen mit 6 bis 10 CC. meiner $^1/_{10000}$ normalen Jodlösung nie blau, sondern immer violett; und mit Gerbsäure gewahrt man immer beim ersten Tropfen einen beim Schütteln wieder verschwindenden Niederschlag, weil die Gerbsäure gröfsere Verwandtschaft zum Dextrin hat, als zur Stärke, und sich erst nach vollständiger Sättigung des Dextrins mit letzterer verbindet. Die rothe Farbe des Jod-dextrins giebt mit der blauen der Jodstärke Violett, als Farbe der Mischung. Setzt man mehr Jod zu, so wird natürlich die geringe Dextrinreaction durch die intensive Stärkereaction theilweise oder ganz verdeckt. Ich komme darauf weiter unten zurück.

2) *Dextrin I, durch Jod geröthet werdendes Dextrin.* — Ueberläfst man Stärkelösung circa acht Tage sich selbst, während dessen sich schon ein flockiger Niederschlag absetzt, so erhält man nach Zusatz von circa 10 bis 20 CC. $^1/_{10000}$ normaler Jodlösung *roth*. Dieses Roth entspricht einem Dextrin, welches sich beim Maischen sowohl, als bei der künstlichen Dextrindarstellung bildet. Doch erscheint es kaum je *allein*, sondern ist immer von einem andern Dextrin (II) begleitet, welches mit Jod eine *farblose* Verbindung giebt.

Das Dextrin I wird auch bei Gegenwart von sehr viel Stärke ganz gut angezeigt, wenn man nur mit der verdünnten Jodlösung reagirt; bevor das Dextrin nicht vollständig gesättigt

ist : keine *Stärkereaction.* Ist aber umgekehrt viel Dextrin und sehr wenig Stärke vorhanden, so wird die Stärkereaction so lange verdeckt, als man nicht concentrirte Jodlösung verwendet, so dafs man beide Körper sehr gut neben einander erkennen kann.

Gerbsäure von mäfsiger Concentration (wie oben) fällt Dextrin nicht, und wenn Stärke daneben vorhanden ist, löst sich der beim Einfallen entstehende Niederschlag immer wieder, bis alles Dextrin gebunden ist.

3) *Dextrin II.* — Wenn Kleister länger als etwa acht Tage unter Luftzutritt sich selbst überlassen bleibt, so tritt ein Moment ein, wo $^1/_{10}$ normale Jodlösung beim Eintropfen zwar einen rothen Streifen zur Erscheinung bringt, der aber gleich wieder verschwindet; am nächsten Tage dann vielleicht entsteht auch dieser nicht mehr, ohne dafs jedoch durch Fehling'sche Lösung in der Flüssigkeit schon Zucker nachzuweisen wäre. In diesem letzteren Falle wird Ueberschufs von Jod gar keine Färbung bedingen, im ersteren wird allerdings die Reaction von Dextrin I eintreten. Gerbsäure erzeugt in beiden Fällen keine Fällung.

Wir haben es also hier mit einem Körper zu thun, der die Eigenschaften von Dextrin I verloren hat, ohne aber noch die des Zuckers erhalten zu haben.

Ich nenne ihn Dextrin II, *gegen Jod passives* Dextrin. Dieser Körper hat die gröfste Verwandtschaft zum Jod; eine stärkere, als das Dextrin I; denn wenn beide zusammen vorhanden sind, wie in einer Kleisterlösung, die länger steht und schon keine Stärke mehr enthält, so erhält man so lange keine rothe Reaction, bis alles Dextrin II an Jod gebunden ist.

Diese Eigenschaft erklärt auch, was ich sub I andeutete. In der frisch bereiteten Stärkelösung mufs dieses Dextrin II ebenfalls schon präexistiren, beziehungsweise durch die Behandlung mit heifsem Wasser gebildet werden; denn man

kann 5 bis 6 CC. meiner verdünnten Jodlösung anwenden, ohne auch nur eine Spur von einer Reaction zu bekommen; dann erst taucht die violette Farbe auf, welche das Vorhandensein von Dextrin I anzeigt. So sind denn in der frischesten Stärkelösung sofort beide Dextrinderivate coexistent, wenn auch nur in ganz geringer Quantität *).

Gerbsäure in ihrer Einwirkung auf Jod, Stärke und Jodstärke.

Gerbsäure fällt die Stärke. Dieser Niederschlag von gerbsaurer Stärke ist aber schon bei gelindem Erwärmen löslich, beim Erkalten setzt er sich wieder ab.

Es ist das gewissermafsen ein analoges Verhalten wie bei der Jodstärke, die beim Erwärmen farblos wird und beim Erkalten ihre Farbe wieder bekommt.

Bringt man Gerbsäure in eine Jodlösung, so wird diese hierdurch allmälig *entfärbt*, wenn die Gerbsäure im Ueberschufs angewendet wird.

---

*) *Käufliches Dextrin*, dessen Darstellungsweise ich jedoch nicht in Erfahrung bringen konnte, verhielt sich folgendermafsen:

a) *gegen Jod*: mit einigen Tropfen einer $^1/_{10000}$ normalen Lösung keine Reaction; mit $^1/_{1000}$ Normallösung aber sofort intensiv *roth*;

b) *gegen Gerbsäure*: einige Tropfen erzeugten starken Niederschlag, der aber beim Schütteln wieder so lange verschwand, bis das Fällungsmittel im Ueberschufs angewendet wurde.

Es enthält also dieses Handelsproduct wesentlich Dextrin I, sehr wenig Dextrin II und ziemlich viel Stärke.

Schön weifses Bierdextrin, nicht völlig frei von Eiweifsstoffen, verhielt sich:

a) *gegen Jod*: weder $^1/_{10000}$ noch $^1/_{2000}$ normale Jodlösung färben es; erst mit einigen Tropfen $^1/_{10}$ normaler Jodlösung wird es *roth*;

b) *gegen Gerbsäure*: keine Fällung.

Wir haben also hier eine Mischung von beiden Dextrinarten. Dextrin II ist ziemlich vorhanden, Dextrin I aber immerhin stärker vertreten.

Bringt man Gerbsäure in eine *Jodstärkelösung*, so findet ebenfalls *Entfärbung* statt und zwar unter ganz ähnlichen Verhältnissen. Nur ist hier die allmälige Einwirkung der beiden Agentien auf einander durch die glänzende Farbenerscheinung noch auffallender.

Es tritt diese Entfärbung, wenn man tropfenweise zugiebt, nicht momentan auf, sondern successive und mit eigenthümlichem Farbenwechsel. Wenn man nämlich annähernd die äquivalente Menge Gerbsäure zusetzt, aber doch etwas zu wenig, um völlig zu entfärben, so bleibt die Flüssigkeit zunächst blau; schüttelt man aber, so wird sie alsdann rosa oder tiefroth und nun erst farblos. Setzt man darauf wieder einen Tropfen Jodlösung zu, so wird sie wieder blau; läfst man dann die Flüssigkeit kochen, so färbt sie sich binnen beiläufig $^1/_2$ Minute violett, dann roth, endlich wird sie farblos.

Man kann natürlich den Titer einer Gerbsäurelösung sehr leicht finden, wenn man in eine Stärkelösung aus einer Bürette normale Jodlösung, aus der andern Gerbsäurelösung zufliefsen läfst; auf diese Weise habe ich gefunden, dafs 1 CC. normaler Jodlösung noch um etwas stärker ist, als 1,2 CC. der Eingangs erwähnten Gerbsäurelösung (von 3,5 Grm. in 300 CC.).

Eine Jodlösung, der man mehr als die äquivalente Gerbsäuremenge zusetzt, ist aber nicht nur entfärbt, sondern sie giebt auch mit Kleister keine Reaction mehr, so viel man ihr auch davon zufügen mag.

Es lag nahe anzunehmen, dafs sich dieselbe wohl eben so verhalten werde, wie eine ganz verdünnte Jodlösung ohne Zusatz, die längere Zeit an der Luft gestanden und verblafst ist. Diefs bestätigt sich auch; denn setzt man ihr Kleister zu, der zunächst keine Reaction giebt, und dann salpetrigsaures Kali und Schwefelsäure, so tritt wieder die Jodreaction ein. Es hat sich also auch in diesem Falle Jodwasserstoffsäure gebildet. Hiernach ist also begreiflich, warum Jodstärke durch

Gerbsäure, und zwar bei Anwendung einer äquivalenten Menge gleich, bei geringerer Quantität nach einiger Zeit, entfärbt wird. Doch ist hiermit der der Entfärbung vorangehende Farbenwechsel noch nicht erklärt. Gewifs aber ist, dafs in der Flüssigkeit eine energische chemische Thätigkeit sich entwickeln mufs, deren verschiedene Stadien eben durch jene Nuancen angezeigt werden. Die Wirkung der Gerbsäure auf das Jod ist leicht durch das Verschwinden der Stärkereaction nachzuweisen; es handelte sich nun aber weiter darum, auch vice versa die Wirkung des Jods auf die Gerbsäure anschaulich zu machen resp. zu ermitteln, welche neue Producte bei diesem Vorgange entstehen.

Um nun dieser Frage auf den Grund zu kommen, setzte ich in einer mit eingeschliffenem Glasstöpsel versehenen $1^1/_2$ Liter Flasche 60 Grm. metallisches Jod mit 60 Grm. Gerbsäure und circa 800 CC. Wasser an und digerirte sie während langer Zeit im Wasserbade bei einer durchschnittlichen Temperatur von 92° C. Um das Jod zu lösen und die Operation in Gang zu bringen, ist es nothwendig, die Flasche wiederholt zu schütteln.

Nach einigen Tagen ist Alles gelöst; man hat eine tief dunkelbraune Flüssigkeit, aus welcher sich plötzlich über Nacht ein voluminös flockiger Niederschlag von Gallussäure absetzt, der aber bei neuer Digestion im Wasserbade sich vollständig löst.

Nach etwa 4 bis 6 Tagen bemerkt man aber auf dem Boden und theilweise an den Wänden der Flasche einen dunkelschwarzen krystallinischen, sporadisch aufgelagerten Niederschlag, der sich weder beim Schütteln noch beim Erwärmen löst.

Um eine gröfsere Ausbeute von diesem Körper zu erlangen, ist es nothwendig, die oben beschriebene Operation zum mindesten 6 bis 8 Wochen fortzusetzen.

Zur Reinigung wurde der schwarze Körper mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit digerirt und mit Wasser ausgewaschen. Auf diese Weise erhält man aus dem schwarzen einen gelben Körper, welcher in Natronlauge gelöst, mit Salzsäure wieder gefällt und mit Wasser so lange ausgewaschen wurde, bis er von Chlornatrium frei war.

Die blafsgelbe Substanz ist nicht, wie man vermuthen könnte, eine jodirte Gallussäure, sie enthält kein Jod, Eigenschaften und Zusammensetzung erweisen dieselbe vielmehr als Ellagsäure $= C_{14}H_6O_8 + 2H_2O$.

Unter dem Mikroscop erscheint sie aus glänzenden Prismen bestehend. In Wasser und Aether ist sie schwer, in Alkohol wenig löslich. Von verdünnten fixen Alkalien wird sie gelöst, diese Lösung wird an der Luft roth in Folge von Sauerstoffaufnahme. Durch Salzsäure wird sie aus der alkalischen Lösung wieder gefällt.

Mit Eisenchlorid färbt sie sich zuerst grün, dann blauschwarz.

Mit Kalk und Barytwasser giebt sie einen gelben, rasch grün werdenden Niederschlag.

Ganz charakteristisch ist ihr Verhalten zu Salpetersäure, die etwas salpetrige Säure enthält.

Giebt man in eine Eprouvette etwas feste Ellagsäure und einen CC. von solcher Salpetersäure, so erhält man entweder nach einigen Secunden oder beim Umrühren mit einem Glasstabe sogleich eine tief blutrothe Flüssigkeit, die beim Verdünnen mit viel Wasser brillant roth erscheint, und einige Zeit, je nach der Concentration, diesen Ton behält, bis sie endlich gelb wird.

Ob diese durch Salpetersäure blutroth gefärbte Flüssigkeit ein Oxydationproduct oder eine Nitroverbindung (Nitrosalicylsäure?) ist, kann ich zur Zeit noch nicht angeben; doch ist sicher, dafs man diesen rothen Körper mit Ammoniak und

mit Natron fällen kann; er ist in Salzsäure löslich und wird aus dieser Lösung durch Eisenchlorid schwarz gefällt.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz lieferte folgende Zahlen :

0,305 Grm. Substanz gaben 0,551 Kohlensäure und 0,092 Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C_{14}	49,7	49,21
H_{10}	3,0	3,3
O_{10}	47,3	—

Um mir nun klar zu werden, wie die Ellagsäure entstehe, war es vor Allem nothwendig, die Flüssigkeit zu untersuchen, aus der sie herauskrystallisirt war.

In der Digestionsflasche hatte sich nach der Entfernung der Ellagsäure, von welcher etwa der vierte Theil des Gewichtes der angewendeten Gerbsäure erhalten worden war, viel Gallussäure abgesetzt und wurde noch mehr davon ausgeschieden. Darüber konnte mithin kein Zweifel sein : die Hauptmasse der angewendeten Gerbsäure hatte sich in Gallussäure umgesetzt. Um diese nun so viel wie möglich zu entfernen und auch das überschüssige Jod zu vertreiben, kochte ich die restirende Flüssigkeit im Wasserbade stark ein und decantirte von der ausgeschiedenen Gallussäure. Nach den Anschauungen, die ich mir von dem ganzen Procefs gebildet hatte, mufsten nun in der eingeengten Flüssigkeit Jodwasserstoffsäure und Zucker sein.

Ich habe bei einer anderen Gelegenheit eine Methode gefunden, um die Jodwasserstoffsäure neben freiem Jod nachzuweisen. Sie beruht auf der Fällung des Jods durch Stärke. Ich bereite nämlich mit Stärke und sehr wenig Wasser einen ganz steifen Särkebrei; diesen mische ich unter die zu untersuchende Flüssigkeit und lasse ein paar Stunden stehen.

So wurde auch hier verfahren. Alles Jod setzte sich auf die Stärke ab, nnd ein klares, etwas gelblich gefärbtes

Filtrat stand über dem Jodstärkeniederschlage. Diese gelbe Farbe rührte aber nicht etwa von verdünntem Jod her, wie ich durch eine Kleisterprobe nachwies, sondern von Gallussäure.

Es empfiehlt sich, diese über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit mit der Pipette oder einem Heber abzuziehen und nicht zu filtriren, weil durch Berührung mit einem Filter wieder Jodwasserstoffsäure gebildet werden könnte.

Giebt man nun zu dieser decantirten Flüssigkeit ein Körnchen salpetrigsaures Kali, so erhält man sofort eine intensiv blauviolette, strichweise eine rothe Reaction, die aber bald wieder verschwindet. Die Erklärung dieser Erscheinung beruht in einer doppelten Wirkung der Gallussäure: zunächst wirkt sie nur wie Schwefelsäure, indem sie die salpetrige Säure frei macht, die dann ihrerseits die Jodreaction entwickelt; dann aber macht die Gallussäure ihre eigene Natur geltend und vernichtet die Jodstärkereaction *).

Ich gebe zu, dafs diese Methode sich zu einer quantitativen Bestimmung nicht eignet, und zwar hauptsächlich deshalb nicht, weil die Masse Stärke, die man anwenden mufs, zu viel Flüssigkeit verschluckt und nicht auszuwaschen ist; auch kommt in Betracht, dafs bei dieser Operation, auch bei frischen Jodlösun-

*) Um das Verschwinden der Jodstärkereaction beim Vermischen von wenig Gerbsäure mit einer Flüssigkeit, die viel Jodstärke enthält, zu erklären, kann man nicht wohl annehmen, dafs einfach die Stärke durch die Gerbsäure gefällt werde. Ein kleiner Ueberschufs von Jodstärke müfste dann die Einwirkung der Gerbsäure paralysiren. Es ist aber vielmehr das Umgekehrte der Fall. Offenbar üben Jod und Gerbsäure eine viel gröfsere Anziehungskraft auf einander, als Jod auf Stärke oder Gerbsäure auf Stärke; in Folge dessen wird zwar zunächst Stärke gefällt, aber dann wirken Jod und Gerbsäure in der Art auf einander ein, dafs das Jod in Jodwasserstoffsäure und die Gerbsäure in Gallussäure verwandelt wird, und die Gallussäure vermag selbst überschüssige Jodstärke zu zerstören.

gen, sich leicht etwas Jodwasserstoffsäure bildet, aber für qualitative Versuche ist sie dessenungeachtet ganz verlässig; denn die Intensität der Farbenerscheinung ist so charakteristisch, dafs man sofort im Klaren ist, ob man es mit einer erst eben gebildeten (ganz schwach reagirenden), oder mit einer a priori vorhandenen Säure zu thun hat.

In dieser Weise also habe ich vor Allem nachgewiesen, dafs die von Ellag- und Gallussäure abfiltrirte Flüssigkeit eine grofse Quantität Jodwasserstoffsäure enthält.

Um auf Zucker zu prüfen entfernte ich freies Jod, Jodwasserstoffsäure und Gallussäure durch eine Gesammtfällung mit basisch-essigsaurem Blei, das sich hierzu vortrefflich qualificirt; das Filtrat wurde mit Schwefelwasserstoff behandelt, der überschüssige Schwefelwasserstoff verdunstet und schliefslich mit Fehling'scher Kupferlösung geprüft. Ich erhielt beim Erwärmen eine Ausscheidung von rothem Kupferoxydul. Da ich mich durch eine Probe überzeugt hatte, dafs keine Gallussäure dem Bleiniederschlage entronnen war, so konnte die Reduction des Kupferoxyds offenbar nur von Zucker oder einem verwandten Kohlehydrat herrühren.

Aufser Zucker fand ich in diesem Filtrate zu meinem Erstaunen Kalk und Magnesia. Es versteht sich, dafs ich sofort meine aus der Buchner'schen Fabrik dahier bezogene Gerbsäure untersuchte; wirklich fand ich darin 0,059 pC. schneeweifsen Glührückstand von kohlensaurem Kalk und Magnesia; die Basen habe ich speciell nachgewiesen.

Nachdem ich somit gezeigt hatte, dafs bei der Behandlung der Gerbsäure mit Jod Ellagsäure, Gallussäure, Zucker und Jodwasserstoffsäure gebildet werden, war ich genöthigt, mir den dabei verlaufenden Procefs in folgender Weise vorzustellen. Das Jod bemächtigt sich zunächst einiger Atome Wasserstoff von der Gerbsäure, wodurch diese in Gallussäure und in Kohlehydrat gespalten wird; dann erst und bei längerer

Einwirkung in der Wärme werden auch der Gallussäure durch das Jod einige Wasserstoffatome entrissen und auf diese Weise die Ellagsäure gebildet.

Ich will nicht verhehlen, dafs der erste Theil dieser Erklärung zweifelhaft oder geradezu irrthümlich sein mag; was aber den zweiten betrifft, so glaube ich ihn sofort zur Evidenz erweisen zu können.

Wenn nämlich meine Vorstellung richtig war, so mufste reine Gallussäure mit Jod direct Ellagsäure geben. Ich setzte daher wie oben 10 Grm. Gallussäure mit 10 Grm. Jod und 160 CC. Wasser an und digerirte sie im Wasserbade bei 92° C. Nach drei Tagen fiel noch immer beim Erkalten die Gallussäure aus der Lösung; am vierten Tage endlich begann die Reaction: alle Gallussäure blieb gelöst und am Boden der Flasche safs ein kleiner Theil des mir schon dem Aussehen nach bekannten Niederschlages, der wie oben angegeben gereinigt, alle Reactionen der Ellagsäure zeigte.

Ich setzte natürlich die Behandlung im Wasserbade fort und erhielt auch allmälig gröfsere Quantitäten Ellagsäure; aber der ganze Procefs verlief mit derselben Langsamkeit, wie bei der Gerbsäure.

Das Filtrat, mit einer hinlänglichen Menge von basisch-essigsaurem Blei ausgefällt und durch Schwefelwasserstoff entbleit, schied aus der alkalischen Kupferlösung *kein Kupferoxydul ab.*

Die Bildung der Ellagsäure fasse ich also nach diesem experimentellen Beweise als einen durch Wasserstoffentziehung und Bildung von Jodwasserstoffsäure bewirkten Oxydationsprocefs auf nach der Formel:

$$2\,(C_7H_6O_5) + 2\,J = (C_{14}H_6O_8 + 2\,H_2O) + 2\,JH.$$

Schliefslich mufs ich bemerken, dafs ich in diesem Schwefelbleifiltrate Kalk, aber keine Magnesia gefunden habe.

Grimaux hat (Compt. rend. LXIV, 976, 1867) ein Verfahren angegeben, um durch Einwirkung von Brom auf Gallussäure auf trockenem Wege Mono- und Bibromgallussäure darzustellen. Ich habe dieses Verfahren nachgeahmt und allerdings einen Körper erhalten, der die von Grimaux angeführten charakteristischen Reactionen zeigte. Ich hielt es daher für nöthig, zu versuchen, ob vielleicht analog auch Jod in die Gallussäure eingeführt werden könne. Zu diesem Behufe mischte ich 3 Grm. Jod mit 3 Grm. Gallussäure in einer Schale und digerirte sie unter allmäligem Erhitzen so lange, bis alles Jod verdampft war. Dann gofs ich circa 100 Cubikcentimeter Wasser hinein, erhitzte zum Sieden, engte die Flüssigkeit, in der sich Alles gelöst hatte, ein, und stellte schliefslich unter den Recipienten. Am nächsten Tage hatte ich eine reichliche Krystallisation von — Gallussäure. Es hatte sich kein Jodsubstitutionsproduct gebildet.

Nach Vollendung dieser Arbeit kam mir erst die interessante Abhandlung von Schiff in dem Märzheft der deutschen chemischen Gesellschaft zu Gesicht; ich konnte daher leider keine Rücksicht mehr darauf nehmen.

München, 22. Juli 1871, Reischauer's Laboratorium.

Ueber Phtalsäurederivate;

von *Aug. Faust.*

Die Arbeiten über Nitro- und Bromphtalsäure habe ich in der Absicht unternommen, Phtalsäure in isomere Oxyphtalsäuren überzuführen, in derselben Weise, wie Hübner Benzoësäure in isomere Oxybenzoësäuren übergeführt hat.

Ich beabsichtige Nitrophtalsäure mit Zinn und Salzsäure zu Amidophtalsäure zu reduciren, diese in Diazophtalsäure überzuführen und dann an Stelle der Diazogruppe die Hydroxylgruppe zu setzen. Entsprechend wollte ich dann Bromphtalsäure behandeln; ich hoffte beim Nitriren der Bromphtalsäure die Nitrogruppe an eine andere Stelle zu bringen, und nach dem Reduciren der Nitrogruppe und dem Herausnehmen des Broms diese vielleicht isomere Amidophtalsäure in eine dann isomere Oxyphtalsäure zu verwandeln.

Das abnorme Verhalten der Nitrophtalsäure gegen Reductionsmittel hat die Ausführung dieses Planes verhindert. Anstatt sich in Berührung mit Reductionsmitteln in Amidophtalsäure zu verwandeln, ging die Nitrophtalsäure hierbei, unter Abspaltung von Kohlensäure, in Amidobenzoësäure über. Aufserdem würde obigem Plane noch die äufserst schwierige Bildung der Bromphtalsäure hindernd entgegengetreten sein.

1. Nitrophtalsäure.

Die Nitrophtalsäure wurde erhalten durch Digestion von Phtalsäure mit einem Gemische gleicher Theile rother Salpetersäure und Schwefelsäure. Nach 24 Stunden verdünnt man mit Wasser, wodurch der gröfste Theil der Nitrophtalsäure ausgeschieden wird. Den Rest kann man dem verdünnten Säuregemisch durch Schütteln mit Aether entziehen, doch ist diefs nicht mehr lohnend.

Nitrophtalsäure, $C_6H_3NO_2(COHO)_2$, krystallisirt aus Aether in blafsgelben Prismen, die bei 208 bis 210° schmelzen, unter Bildung von Anhydrid. Die Säure ist leicht löslich in Wasser und Aether.

0,327 Grm. gaben beim Verbrennen 0,5485 CO_2 = 45,49 pC. C, und 0,079 H_2O = 2,68 pC. H.

	Berechnet für $C_8H_5(NO_2)O_4$	Gefunden
C	45,49	45,49
H	2,37	2,68.

Kaliumsalz, $C_8H_3(NO_2)O_4K_2 + H_2O$. — Durch Fällen seiner wässerigen Lösung mit Alkohol wird es in gelblichen Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser erhalten. Aus heifsem 90-procentigem Alkohol krystallisirt es wasserfrei. Leicht löslich in Wasser, aber luftbeständig.

1,409 Grm. verloren bei 140° 0,071 Wasser = 5,03 pC.

0,443 Grm. so getrocknet gaben 0,266 SO_4K_2 = 0,1188 K = 26,7 pC.

0,3785 Grm. gaben 0,227 SO_4K_2 = 0,1019 K = 26,92 pC.

	Berechnet	Gefunden	
K	27,23	26,7	26,92
H_2O	5,9	5,03	—

Saures Kaliumsalz, $C_8H_4(NO_2)O_4K + H_2O$. — Das saure Kaliumsalz fällt beim Vermischen einer concentrirten Lösung des neutralen Kaliumsalzes mit reiner Nitrophtalsäure in weifsen, verhältnifsmäfsig schwer löslichen Nadeln nieder.

1,171 Grm. verloren bei 140° 0,088 Wasser = 7,52 pC.

0,3995 Grm. so getrocknet gaben 0,136 SO_4K_2 = 0,061 K = 15,3 pC.

	Berechnet	Gefunden
K	15,69	15,3
H_2O	6,74	7,52.

Ammoniumsalz, $C_8H_3(NO_2)O_4(NH_4)_2$, entsteht in grofsen orthorhombischen Prismen beim Vermischen einer Lösung von reiner Säure in starkem Salmiakgeist mit absolutem Alkohol bis zur Trübung. Es ist leicht löslich in Wasser und daraus schwer zu krystallisiren.

0,2645 Grm. gaben 0,381 CO_2 = 39,28 pC. C, und 0,1135 H_2O = 4,77 pC. H.

	Berechnet	Gefunden
C	39,18	39,28
H	4,49	4,77.

Saures Ammoniumsalz, $C_8H_4(NO_2)O_4NH_4 + 2H_2O$. — Scheidet sich beim Vermischen der alkoholischen Lösung des neutralen Ammoniumsalzes mit reiner Nitrophtalsäure in feinen, gelblichweifsen Nadeln aus. Ist weit schwerer löslich in Wasser, als das neutrale Ammoniumsalz.

0,495 Grm. verloren bei 110° 0,071 Wasser = 14,34 pC.

0,246 Grm. so getrocknet gaben 0,3815 CO_2 = 42,29 pC. C, und 0,08 H_2O = 3,61 pC. H.

	Berechnet	Gefunden
C_8	42,11	42,29
H_8	3,52	3,61
$2\,H_2O$	13,64	14,34.

Baryumsalz, $C_8H_3(NO_2)O_4Ba + xH_2O$. — Das Baryumsalz krystallisirt aus seiner übersättigten wässerigen Lösung in gelblichen glänzenden Blättern, die in Wasser schwer löslich sind. Den Krystallwassergehalt habe ich schwankend gefunden.

0,387 Grm. bei 150° getrocknetes Baryumsalz gaben 0,261 SO_4Ba = 0,1534 Ba = 39,64 pC.

Die Formel des wasserfreien Salzes erfordert 39,59 pC. Ba.

Zinksalz, $C_8H_3(NO_2)O_4Zn + 1^1/_2\,H_2O$. — Wurde erhalten durch Kochen einer wässerigen Lösung der reinen Säure mit Zinkoxyd. Es ist ein gelbes, bei Vergröfserung krystallinisches Pulver.

1,184 Grm. verloren bei 130° 0,114 Wasser = 9,6 pC.

0,479 Grm. so getrocknet gaben 0,130 ZnO = 0,1044 Zn = 23,88 pC.

	Berechnet	Gefunden
Zn	23,78	23,88
$1^1/_2H_2O$	8,94	9,6.

Bleisalz, $C_8H_3(NO_2)O_4Pb + 1^1/_2\,H_2O$. — Das Bleisalz ist durch Fällen einer wässerigen Lösung des Ammoniumsalzes mit Bleizucker dargestellt. Es ist ein weifser, schwer löslicher Niederschlag.

0,837 Grm. verloren bei 140° 0,0513 Wasser = 6,15 pC.

0,345 Grm. so getrocknet gaben 0,252 SO_4Pb = 0,1723 Pb = 49,94 pC.

	Berechnet	Gefunden
Pb	49,76	49,94
$1^1/_2H_2O$	6,09	6,15.

Silbersalz, $C_8H_3(NO_2)O_4Ag_2$, ist ein weifses, schwer lösliches Pulver.

0,515 Grm. gaben 0,348 AgCl = 0,262 Ag = 50,87 pC.
Obige Formel verlangt 50,95 pC. Ag.

Aethyläther, $C_8H_3(NO_2)O_4(C_2H_5)_2$. — Bildet sich leicht beim Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung von Nitrophtalsäure in absolutem Alkohol unter öfterem Erwärmen. Er ist ein schwach gelbes geruchloses Oel, das über 300° unter starker Zersetzung siedet.

0,1973 Grm. gaben 0,387 CO_2 = 53,49 pC. C, und 0,095 H_2O = 5,24 pC. H.

	Berechnet	Gefunden
C	53,9	53,49
H	4,87	5,24.

Saurer Aethyläther, $C_8H_4(NO_2)O_4.C_2H_5$. — Entsteht wie der neutrale Aethyläther, nur darf die Lösung der Nitrophtalsäure in absolutem Alkohol beim Einleiten des Salzsäuregases nicht erwärmt werden. Beim Verdunsten des Alkohols bleibt der saure Aethyläther als allmälig krystallinisch erstarrendes Oel zurück. Dieser Aether reagirt sauer und treibt aus kohlensauren Salzen die Kohlensäure aus. Beim Kochen seiner wässerigen Lösung mit kohlensaurem Baryum erhält man ein Baryumsalz, welches aus Wasser in sternförmig gruppirten milchweifsen, leicht löslichen Säulen krystallisirt.

0,2975 Grm. dieses sauren Aethers gaben 0,556 CO_2 = 50,97 pC. C, und 0,113 H_2O = 4,20 pC. H.

	Berechnet	Gefunden
C	50,63	50,97
H	3,77	4,20.

Diese Nitrophtalsäure scheint dieselbe zu sein, welche Laurent durch anhaltendes Kochen von Naphtalin mit Salpetersäure erhalten hat.

Das in der Zeitschrift für Chemie (Neue Folge V, 109) erwähnte rothe amorphe Baryumsalz, welches neben dem gelben nitrophtalsauren Baryum mitunter auftritt, hat sich als das Baryumsalz eines gechlorten Naphtochinons erwiesen.

Amidobenzoësäure aus Nitrophtalsäure.

Reducirt man Nitrophtalsäure in der bekannten Weise mit Zinn und Salzsäure, so erhält man anstatt der erwarteten Amidophtalsäure nur Amidobenzoësäure:

$$C_6H_3NO_2(COHO)_2 + 3H_2 = C_6H_4(NH_2)COHO + CO_2 + 2H_2O.$$

Diese Amidobenzoësäure besitzt alle Eigenschaften der gewöhnlichen Amidobenzoësäure; sie hat den süfsen Geschmack und krystallisirt aus heifsem Wasser in kleinen, oft haufenweise gruppirten, schwach gelblichen Nadeln. Zwischen Uhrgläsern sublimirt sie in farblosen Nadeln, die bei 173 bis 175° unter Bräunung schmelzen.

0,2235 Grm. gaben 0,5005 CO_2 = 61,07 pC. C, und 0,108 H_2O = 5,37 pC. H.

0,2145 Grm. gaben 0,4825 CO_2 = 61,35 pC. C, und 0,0985 H_2O = 5,1 pC. H.

	Berechnet für $C_7H_7NO_2$	Gefunden	
C	61,31	61,07	61,35
H	5,11	5,37	5,1.

Salzsaure Amidobenzoësäure, $C_7H_5(NH_2)O_2.HCl$. — Bildet meist feine kurze, mitunter aber auch grofse, schwach gefärbte Prismen.

0,3295 Grm. bei 120° getrocknet gaben 0,5885 CO_2 = 48,71 pC. C, und 0,1435 H_2O = 4,84 pC. H.

0,711 Grm. gaben beim Ausfällen mit Silberlösung 0,58 AgCl = 0,1435 Cl = 20,18 pC.

	Berechnet für $C_7H_6NO_2Cl$	Gefunden
C	48,41	48,71
H	4,6	4,84
Cl	20,46	20,18.

Zinndoppelsalz, $[C_7H_5(NH_2)O_2.HCl]_2SnCl_2$. — Scheidet sich beim Erkalten der ursprünglichen concentrirten Lösung von Amidobenzoësäure und Zinnchlorür in derben gelblichen Krusten ab.

0,855 Grm. verloren bei 120° 0,008 Wasser.

0,842 Grm. so getrocknet gaben beim Ausfällen mit Sodalösung u. s. w. 0,2345 SnO = 0,1844 Sn = 21,9 pC.

Obige Formel verlangt 22,01 pC. Sn.

Ferner wurden noch dargestellt und analysirt: die schwefelsaure Amidobenzoësäure $[C_7H_5(NH_2)O_2]_2SO_4H_2 + H_2O$; das Baryumsalz $[C_7H_4(NH_2)O_2]_2Ba + 4H_2O$; und das Kupfersalz $[C_7H_4(NH_2)O_2]_2Cu$.

Ich beschränke mich darauf, die Angaben Hübner's und Petermann's *) darüber zu bestätigen.

2. Bromphtalsäure.

Brom tritt nur schwierig in Phtalsäure ein; selbst nach 24stündigem Erhitzen von reiner Phtalsäure mit überschüssigem Brom — im Verhältnifs von 4 : 5 — und Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 180 bis 200° war noch ein grofser Theil der Phtalsäure unverändert geblieben. Der Röhreninhalt wurde zur Trockne gebracht, durch Umkrystallisiren aus Wasser, wobei die Bromphtalsäure in der Mutterlauge bleibt, von der Phtalsäure möglichst befreit, dann in das Kaliumsalz verwandelt, und dieses durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heifsem 90procentigem Alkohol gereinigt. Aus der wässerigen Lösung des Kaliumsalzes wurde die Bromphtalsäure mit Schwefelsäure abgeschieden und durch Aether ausgeschüttelt.

Die *Bromphtalsäure,* $C_6H_3Br(COHO)_2$, hat grofse Neigung aus ihrer Lösung, wenn sie noch nicht rein ist, als allmälig erhärtendes Oel sich abzuscheiden. Sie stellt ein weifses Pulver dar, das leicht löslich ist in Wasser, Alkohol und Aether. Ueber den Schmelzpunkt will ich keine Angaben machen, da es mir unmöglich war, ein absolut reines Präparat zu erlangen.

*) Diese Annalen CXLVII, 260.

0,314 Grm. gaben 0,462 CO_2 = 40,13 pC. C. Die Wasserstoffbestimmung ging verloren.

0,3625 Grm. gaben 0,27 AgBr = 0,1148 Br = 31,7 pC.

	Berechnet für $C_8H_5BrO_4$	Gefunden
C	39,18	40,13
H	2,04	—
Br	32,65	31,7.

Kaliumsalz, $C_8H_3BrO_4.K_2 + 2H_2O$. — Krystallisirt aus heifsem Alkohol in langen weifsen glänzenden Nadeln. Zerfliefst an der Luft.

1,24 Grm. verloren bei 120° 0,121 Wasser = 9,76 pC.

0,51 Grm. so getrocknet gaben 0,278 SO_4K_2 = 0,125 K = 24,5 pC.

	Berechnet	Gefunden
K_2	24,39	24,05
$2H_2O$	10,01	9,76.

Folgende Salze sind aus dem Kaliumsalz durch doppelte Zersetzung mit einem Salze der betreffenden Base dargestellt.

Baryumsalz, $C_8H_3BrO_4.Ba + 2H_2O$. — Weifses, bei Vergröfserung krystallinisches Pulver. Schwer löslich in Wasser.

0,519 Grm. verloren bei 140° 0,044 Wasser = 8,48 pC.

0,334 Grm. so getrocknet gaben 0,203 SO_4Ba = 0,1194 Ba = 35,75 pC.

	Berechnet	Gefunden
Ba	36,05	35,75
$2H_2O$	8,65	8,48.

Das *Bleisalz* ist ein krystallinisches, in Wasser fast unlösliches Pulver. Es löst sich in Wasser beim Kochen desselben mit viel Essigsäure; aus der erkaltenden Lösung scheidet sich ein Krystallpulver aus. Enthält kein Krystallwasser.

Kupfersalz, $C_8H_3BrO_4.Cu$. — Hellblaues, in Wasser schwer lösliches Pulver.

0,36 Grm. gaben 0,0925 CuO = 0,074 Cu = 20,53 pC.

Obige Formel verlangt 20,69 pC. Cu.

Silbersalz, $C_8H_3BrO_4.Ag_2$. — Weifser käsiger Niederschlag; schwer löslich in Wasser.

0,871 Grm. gaben 0,547 AgCl = 0,4117 Ag = 47,27 pC.

Obige Formel verlangt 47,06 pC. Ag.

Der *Aethyläther* bildet ein schwach gelbes Oel und entsteht in derselben Weise, wie der Nitrophtalsäure-Aethyläther.

3. Dichlorphtalsäure.

Die Dichlorphtalsäure, $C_6H_2Cl_2(COHO)_2$, bildet sich leicht beim Kochen von Dichlornaphtalintetrachlorid, $C_{10}H_6Cl_2$, Cl_4, mit gewöhnlicher Salpetersäure. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser wird sie gereinigt. Sie ist leicht löslich in Aether, Alkohol und heifsem Wasser. Aus der heifs gesättigten wässerigen Lösung scheidet sich die Säure träge, oft erst nach 1 bis 2 Tagen, in schwach gelblichen, derben, ineinander gewachsenen Prismen aus. Sie schmilzt bei 183 bis 185°, und verwandelt sich beim mehrmaligen Sublimiren vollständig in Anhydrid. Dieses Anhydrid sieht aus wie Benzoësäure und schmilzt bei 187°.

0,321 Grm. Dichlorphtalsäure gaben 0,3865 AgCl = 0,094 Cl = 29,8 pC.

0,312 Grm. Dichlorphtalsäure gaben 0,382 AgCl = 0,0945 Cl = 30,29 pC.

Berechnet für $C_8H_4Cl_2O_4$ 30,21 pC. Cl.

0,2035 Grm. Dichlorphtalsäure-Anhydrid gaben beim Verbrennen 0,333 CO_2 und 0,0245 H_2O.

	Berechnet für $C_8H_2Cl_2O_3$	Gefunden
C	44,24	44,63
H	0,92	1,34.

Baryumsalz, $C_8H_2Cl_2O_4.Ba + H_2O$. — Scheidet sich beim Vermischen einer ammoniakalischen Lösung von Dichlorphtalsäure mit Chlorbaryum in Prismen aus. Schwer löslich in Wasser.

0,386 Grm. verloren bei 160° 0,018 Wasser = 4,58 pC.

0,368 Grm. so getrocknet gaben 0,231 SO_4Ba = 0,1358 Ba = 36,9 pC:

	Berechnet	Gefunden
Ba	37,03	36,9
H_2O	4,64	4,58.

Calciumsalz, $C_8H_2Cl_2O_4.Ca + 4H_2O$. — Scheidet sich ebenfalls beim Vermischen einer ammoniakalischen Lösung der reinen Säure mit Chlorcalcium nach einiger Zeit in gelblichen, in Wasser schwer löslichen Prismen aus.

0,581 Grm. verloren bei 170° 0,124 Wasser = 21,34 pC. und gaben 0,2255 SO_4Ca = 0,0663 Ca = 14,5 pC.

	Berechnet	Gefunden
Ca	14,65	14,5
$4H_2O$	20,87	21,34.

Ueber Naphtalinderivate;

von *A. Faust* und *E. Saame*.

Die Chlorsubstitutionsproducte des Naphtalins sind, aufser von Laurent, nur vereinzelt dargestellt und untersucht worden, und die Angaben Laurent's sind theils ungenau, theils geradezu unrichtig, besonders in Bezug auf die zahlreichen Modificationen, die er beschreibt. Die nachstehende Arbeit ist gröfstentheils eine Revision der bekannten Arbeiten von Laurent.

In reines geschmolzenes Naphtalin wurde trockenes Chlor in raschem Strome so lange geleitet, bis die Masse nach dem Erkalten eine butterartige Beschaffenheit angenommen hatte, darauf mit Ligroin gemischt, filtrirt, der krystallinische Rückstand auf dem Filter mit Ligroin nachgewaschen, durch öfteres Umkrystallisiren aus Chloroform gereinigt und als Naphta-

lintetrachlorid erkannt. Von dem Filtrate destillirten wir das Ligroin ab, erhitzten den flüssigen Rückstand mit alkoholischer Kalilauge, fällten dann mit Wasser aus und fractionirten das abgeschiedene und getrocknete Oel bis zu festen Siedepunkten. Wir erhielten so ein Mono- und zwei isomere Dichlornaphtaline. — Die bei dem Fractioniren auf keine festen Siedepunkte gekommenen Destillate wurden von Neuem mit Chlor behandelt, bis sie theilweise erstarrten, darauf mit Ligroin gemischt, auf ein Filter gebracht, der krystallinische Rückstand mit Ligroin ausgewaschen und aus Chloroform krystallisirt; er erwies sich als Dichlornaphtalintetrachlorid. Aus dem Filtrate wurde nach dem Abdestilliren des Ligroins Heptachlordinaphtalin gewonnen. — Bei einem anderen Versuche setzten wir das Einleiten von Chlor unter gelindem Erwärmen so lange fort, bis die gechlorten Naphtaline nach dem Erkalten ein schwer flüssiges Oel bildeten und mischten dieses mit Ligroin. Nach einigen Tagen schieden sich harte Krystalle von Monochlornaphtalintetrachlorid aus. — Ein anderer Theil dieses dicken Oeles wurde unter starkem Erwärmen so lange mit Chlor behandelt, bis dieses unabsorbirt hindurchging. Hierbei entstand ein sehr dickflüssiges Oel, welches sich nach dem Vermischen mit Ligroin in kurzer Zeit in lange gelbe Nadeln von Enneachlordinaphtalin verwandelte. Dieses Enneachlordinaphtalin ist das Endproduct der Einwirkung von Chlor auf erhitzte gechlorte Naphtaline; selbst bei Gegenwart von Jod wollte es uns nicht gelingen, mehr Chlor einzuführen.

Wir werden zunächst die Additionsproducte und dann die Substitutionsproducte des Naphtalins beschreiben.

A. *Additionsproducte.*

Naphtalintetrachlorid, $C_{10}H_8$, Cl_4, erhält man aus Chloroform in grofsen Rhomboëdern. Schmilzt bei 182° und zersetzt

sich beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge in α Dichlornaphtalin.

0,279 Grm. gaben 0,595 AgCl = 0,147 Cl = 52,76 pC.

0,2767 Grm. gaben 0,451 CO_2 und 0,072 H_2O.

	Berechnet		Gefunden
C_{10}	120	44,44	44,45
H_8	8	2,96	2,89
Cl_4	142	52,59	52,76
	270.		

Monochlornaphtalintetrachlorid, $C_{10}H_7Cl, Cl_4$. — Krystallisirt aus Chloroform in klinorhombischen Prismen, deren brachydiagonale Säulenkanten abgestumpft und deren Endflächen sehr stark geneigt sind. Schmilzt bei 128 bis 130°. Zersetzt sich beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge in Trichlornaphtalin.

0,3927 Grm. gaben 0,5664 CO_2 = 39,34 pC. C, und 0,089 H_2O = 2,52 pC. H.

0,446 Grm. gaben 1,055 AgCl = 0,261 Cl = 58,52 pC.

	Berechnet		Gefunden
C_{10}	120	39,74	39,34
H_7	7	2,27	2,52
Cl_5	177,5	58,33	58,52
	304,5.		

Dichlornaphtalintetrachlorid, $C_{10}H_6Cl_2, Cl_4$. — Krystallisirt aus Chloroform in vierseitigen klinorhombischen Prismen, die bei 172° schmelzen. Alkoholische Kalilauge verwandelt es in Tetrachlornaphtalin. Beim Kochen mit Salpetersäure zersetzt es sich ziemlich leicht in Dichlorphtalsäure.

0,4373 Grm. gaben 1,108 AgCl = 0,2741 Cl = 62,68 pC.

0,4168 Grm. gaben 0,5418 CO_2 und 0,0727 H_2O.

	Berechnet		Gefunden
C_{10}	120	35,84	35,45
H_6	6	1,77	1,94
Cl_6	213	62,83	62,68
	339.		

Es ist gewifs eine eigenthümliche Erscheinung, dafs zu diesen drei Körpern stets vier Atome Chlor gelagert sind.

Diese Additionsproducte sind sämmtlich fast geruchlos; sie lösen sich sehr schwer in Alkohol, etwas leichter in Ligroin und Aether, verhältnifsmäfsig am Leichtesten lösen sie sich in Chloroform und krystallisiren daraus in ausgezeichneten grofsen, farblosen, glasglänzenden und spröden Krystallen. Die alkoholische Lösung dieser Additionsproducte scheidet, mit Salpetersäure und salpetersaurem Silber versetzt, beim Kochen Chlorsilber aus.

B. *Substitutionsproducte.*

Monochlornaphtalin, $C_{10}H_7Cl$, ist ein farbloses, ziemlich dünnflüssiges, stark lichtbrechendes Oel, welches bei 250 bis 252° siedet. Es riecht stark naphtalinartig und bleibt am Licht unverändert.

0,253 Grm. gaben 0,687 CO_2 und 0,103 H_2O.

0,5263 Grm. gaben 0,5055 AgCl = 0,125 Cl = 21,87 pC.

	Berechnet		Gefunden
C_{10}	120	73,84	74,06
H_7	7	4,31	4,52
Cl	35,5	21,85	21,87
	162,5.		

Monochlordinitronaphtalin, $C_{10}H_5(NO_2)_2Cl$. — Entsteht beim Eintragen von Monochlornaphtalin in rothe Salpetersäure. Es bildet hellgelbe weiche Nadeln, die in der Hand zusammenballen und bei 104 bis 106° schmelzen.

0,2665 Grm. gaben 0,4625 CO_2 und 0,053 H_2O.

0,33 Grm. gaben 0,191 AgCl = 0,047 Cl.

	Berechnet		Gefunden
C_{10}	120	47,52	47,33
H_5	5	1,98	2,21
Cl	35,5	14,06	14,32
$(NO_2)_2$	92	—	—
	252,5.		

Dichlornaphtalin erhielten wir in zwei isomeren Formen.

α Dichlornaphtalin, $C_{10}H_6Cl_2$. — Entsteht bei der Zersetzung des Naphtalintetrachlorids mit alkoholischer Kalilauge. Siedet bei 280 bis 282° und erstarrt nach dem Erkalten in einiger Zeit zu einer krystallinischen Masse, die bei 35 bis 36° schmilzt. Von den vielen Modificationen, die Laurent auf diese Weise erhalten haben will, konnten wir keine erkennen. Obgleich wir dieses α Dichlornaphtalin in drei Fractionen krystallisiren liefsen, schmolzen alle drei Fractionen übereinstimmend. Beim Nitriren mit rother Salpetersäure verwandelt es sich, wie sein Isomeres, in ein gelbes weiches, schwer zu krystallisirendes Nitroproduct. Wir versuchten deshalb, die beiden isomeren Dichlornaphtaline durch Einführen von Brom zu charakterisiren.

0,4258 Grm. α Dichlornaphtalin gaben 0,946 CO_2 und 0,1252 H_2O.
0,2975 Grm. gaben 0,44 AgCl = 0,109 Cl = 36,63 pC.

	Berechnet		Gefunden
C_{10}	120	60,91	60,59
H_6	6	3,04	3,22
Cl_2	71	36,05	36,63
	197.		

α Tetrachlortribromdinaphtalin, $C_{20}H_9Cl_4Br_3$. — Zu einem Atom geschmolzenem α Dichlornaphtalin wurden vier Atome Brom geträufelt, die rothe Lösung unter Erwärmen 24 Stunden stehen gelassen, darauf mit alkoholischer Kalilauge erhitzt, mit Wasser ausgefällt, und das abgeschiedene Product wiederholt aus Aetheralkohol krystallisirt. So erhalten bildet es weifse weiche und lange Nadeln, die bei 74 bis 76° schmelzen. — Wir haben Anfangs gezögert, diesem Körper obige eigenthümliche Formel beizulegen, allein wiederholte Analysen und noch drei analoge Verbindungen nahmen uns allen Zweifel. Vielleicht ist dieser Körper eine Verbindung von $C_{10}H_5Cl_2Br + C_{10}H_4Cl_2Br_2$. — Vom Dinaphtyl scheinen sich diese Körper nicht abzuleiten, da bei sorgfältig ausgeführten Verbrennungen

der Wasserstoff für Dinaphtylderivate stets zu hoch gefunden wurde.

0,3737 Grm. gaben 0,522 CO_2 = 38,09 pC. C, und 0,0585 H_2O = 1,74 pC. H.

0,374 Grm. gaben 0,6725 $(AgCl)_4$ + $(AgBr)_3$ = 0,2257 Cl + Br = 60,35 pC.

		Berechnet		Gefunden
C_{20}	240	38,04		38,09
H_9	9	1,4		1,74
Cl_4	142	22,50	60,54	60,35
Br_3	240	38,04		
	631.			

β Dichlornaphtalin, $C_{10}H_6Cl_2$. — Der Theil der ursprünglich gechlorten Naphtaline, der zwischen 280 und 285° siedet, ist ein Gemisch von *α* und *β* Dichlornaphtalin, und erstarrt nach längerem Stehen theilweise krystallinisch. Werden diese Krystalle durch Pressen zwischen Fliefspapier von dem anhängenden *α* Dichlornaphtalin — welches im unreinen Zustande ein Oel ist — befreit und öfter aus Aetheralkohol krystallisirt, so erhält man das *β* Dichlornaphtalin rein. Es bildet spröde, glänzende, farblose Prismen, die bei 281 bis 283°, also bei derselben Temperatur, wie sein Isomeres, sieden und bei 68° schmolzen. Hermann erhielt kürzlich *) bei der Einwirkung von unterchloriger Säure auf Naphtalin ein Dichlornaphtalin, welches der Beschreibung und besonders dem Schmelzpunkte nach mit diesem identisch sein wird. Die Nitrosubstitutionsproducte dieses *β* Dichlornaphtalins sind ebenfalls schwer zu reinigen.

0,2405 Grm. gaben 0,5365 CO_2 = 60,84 pC. C, und 0,0763 H_2O = 2,88 pC. H.

0,4665 Grm. gaben 0,68 AgCl = 0,1682 Cl = 36,06 pC.

*) Diese Annalen CLI, 63.

	Berechnet		Gefunden
C_{10}	120	60,91	60,84
H_6	6	3,04	2,88
Cl_2	71	36,04	36,06
	197.		

β Tetrachlortribromdinaphtalin, $C_{20}H_9Cl_4Br_3$. — Wurde auf dieselbe Weise wie sein Isomeres erhalten und ist im Aeufseren von ihm nicht zu unterscheiden. Sein Schmelzpunkt liegt bei 71 bis 73°. Fittig *) hat bereits darauf aufmerksam gemacht, dafs die physikalischen Eigenschaften isomerer, analog constituirter aromatischer Kohlenwasserstoffe durch Substitution von Brom einander sehr ähnlich werden.

0,3395 Grm. gaben 0,615 $(AgCl)_4$ + $(AgBr)_8$ = 0,2064 Cl + Br = 60,8 pC.

Obige Formel erfordert für 4 Cl + 3 Br 60,54 pC.

Trichlornaphtalin, $C_{10}H_5Cl_3$, wurde durch Kochen von Monochlornaphtalintetrachlorid mit alkoholischer Kalilauge erhalten. Krystallisirt aus Aetheralkohol in spröden Prismen, die bei 81° schmelzen. Sein Nitroproduct ist eine gelbe weiche krystallinische Masse.

0,3422 Grm. gaben 0,6495 CO_2 und 0,074 H_2O.

0,2785 Grm. gaben 0,517 AgCl = 0,128 Cl = 45,99 pC.

	Berechnet		Gefunden
C_{10}	120	51,84	51,77
H_5	5	2,16	2,4
Cl_3	106,5	46,00	45,99
	231,5.		

Heptachlordinaphtalin, $C_{20}H_9Cl_7$. — Krystallisirt aus Aetheralkohol in sehr langen, gelblichen, wachsweichen Nadeln, die bei 106° schmelzen. Durch längeres Kochen mit alkoholischer Kalilauge werden sie farblos und krystallisiren dann aus Aetheralkohol in derben sechsseitigen Säulen, deren

*) Diese Annalen CLI, 268.

Schmelzpunkt auf 100 bis 102° heruntergegangen, deren Zusammensetzung aber unverändert geblieben ist.

0,462 Grm. gaben 0,809 CO_2 = 47,76 pC. C, und 0,0843 H_2O = 2,03 pC. H.

0,3915 Grm. gaben 0,6955 CO_2 = 48,45 pC. C, und 0,0725 H_2O = 2,06 pC. H.

0,3465 Grm. gaben 0,7095 AgCl = 0,1748 Cl = 50,44 pC.

0,3125 Grm. gaben 0,625 AgCl = 0,1545 Cl = 49,45 pC.

0,3345 Grm. gaben 0,6705 AgCl = 0,1659 Cl = 49,56 pC.

	Berechnet		Gefunden		
C_{20}	240	48,24	47,76	48,45	—
H_9	9	1,81	2,03	2,06	—
Cl_7	248,5	49,95	50,44	49,45	49,56
	497,5.				

Heptachlordinitrodinaphtalin, $C_{20}H_7(NO_2)_2Cl_7$. — Wird durch Eintragen des Vorhergehenden in rothe Salpetersäure erhalten. Krystallisirt aus Aetheralkohol in gelblichen weichen Nadeln, die bei 104 bis 106° schmelzen.

0,4487 Grm. gaben 0,776 AgCl = 0,192 Cl = 42,79 pC.

0,402 Grm. gaben 0,6005 CO_2 und 0,0488 H_2O.

		Berechnet	Gefunden
C_{20}	240	40,85	40,74
H_7	7	1,19	1,35
$(NO_2)_2$	92	—	—
Cl_7	248,5	42,25	42,79
	587,5.		

Tetrachlornaphtalin, $C_{10}H_4Cl_4$. — Entsteht beim Kochen des Dichlornaphtalintetrachlorids mit alkoholischer Kalilauge. Krystallisirt aus Ligroin und Aether in weichen weifsen Nadeln, die bei 130° schmelzen. Sein Nitroproduct bildet gelbe krystallinische Warzen.

0,4935 Grm. gaben 1,0728 AgCl = 0,2653 Cl = 53,75 pC.

0,202 Grm. gaben 0,3335 CO_2 = 45,03 pC. C, und 0,038 H_2O = 2,09 pC. H.

		Berechnet	Gefunden
C_{10}	120	45,11	45,03
H_4	4	1,5	2,09
Cl_4	142	53,38	53,75.

Enneachlordinaphtalin, $C_{20}H_7Cl_9$. — Dieser Körper wurde in der vorläufigen Mittheilung dieser Arbeit *), veranlafst durch eine unrichtige Chlorbestimmung, als β Tetrachlornaphtalin beschrieben.

Das Enneachlordinaphtalin ist, wie oben erwähnt, das Endproduct der Einwirkung von Chlor auf erhitzte Chlornaphtaline. Ursprünglich erhält man es in gelben langen Nadeln, die aber durch vieles Umkrystallisiren aus Alkohol in weifsen weichen Nadeln erhalten werden und dann bei 156 bis 158° schmelzen. — Das Nitroproduct ist eine gelbe weiche Masse.

0,2155 Grm. gaben 0,331 CO_2 = 41,9 pC. C, und 0,026 H_2O = 1,21 pC. H.

0,32 Grm. gaben 0,487 CO_2 = 41,5 pC. C, und 0,0405 H_2O = 1,4 pC. H.

0,1335 Grm. gaben 0,804 AgCl = 0,075 Cl = 56,1 pC.

0,3395 Grm. gaben 0,769 AgCl = 0,1902 Cl = 56,02 pC.

	Berechnet		Gefunden	
C_{20}	240	42,36	41,5	41,9
H_7	7	1,23	1,4	1,21
Cl_9	319,5	56,4	56,1	56,02
	566,5.			

Die Chlorsubstitutionsproducte des Naphtalins lösen sich sämmtlich leicht in Aether, Ligroin und Chloroform, schwerer in Alkohol; sie besitzen einen naphtalinartigen Geruch, der im umgekehrten Verhältnisse zu ihrem Chlorgehalte steht und beim Tetrachlornaphtalin fast verschwunden ist. Ihre Nitroproducte sind meistens gelbe, schwer zu reinigende Massen, die sich beim Erwärmen mit Sodalösung theilweise in einen braunrothen Farbstoff (vielleicht in Oxynaphtaline?) zersetzen; ähnlich wirkt Ammoniaklösung.

Göttingen, im Sommer 1870.

*) Zeitschrift für Chemie N. F. V, 707.

Ueber die Acetylderivate der Kohlehydrate, des Mannits und seiner Isomeren und einiger anderer Pflanzenstoffe;

von *M. P. Schützenberger* *).

Im Jahr 1865 kündigte ich in einer Notiz (Compt. rend. LXI, 485) an, dafs Essigsäureanhydrid auf eine grofse Zahl natürlicher organischer Verbindungen, welche sich wie mehratomige Alkohole verhalten, mit Leichtigkeit einwirkt. In kürzester Zeit erreicht man mittelst dieser Reaction die völlige Umwandlung der dem Versuch unterzogenen Körper in acetylirte Abkömmlinge, von einem, je nach der Menge des Anhydrids, der Temperatur und der Dauer der Einwirkung verschiedenen Substitutionsgrad.

In dieser vorläufigen Notiz erwähnte ich als Stoffe, welche meine Aufmerksamkeit besonders gefesselt hätten : Cellulose, Stärkemehl, Dextrin, die Gummiarten, die verschiedenen Zuckerarten (Rohr-Milch-Traubenzucker), Glycogen, Mannit, Dulcit; einige natürliche Glucoside, als Gerbsäure, Salicin, Amygdalin; einige Farbstoffe, wie Quercetin, Quercitrin, Rhamnin, Rhamnitin, Luteolin u. s. w. Das weitere Studium aller der Derivate, welche durch eine allgemeine Methode, deren Priorität mir gehört, erhalten werden, behielt ich mir vor. Ungeachtet dieses Vorbehaltes und obwohl ich durch Veröffentlichung weiterer Abhandlungen (siehe Bull. de la Société chim. 1869, August, September) meine Absicht, diese Untersuchungen fortzusetzen, bethätigt hatte, veröffentlichte Herr Hugo Schiff vor Kurzem eine Untersuchung der Acetylderivate des Amygdalins,

*) Ann. chim. phys. [4] XXI, 235.

erhalten durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Amygdalin. Die Körper, welche er beschreibt, waren seit langer Zeit in meinem Laboratorium dargestellt. Ich glaube mich daher berechtigt, die erwähnte Arbeit als nicht erschienen zu betrachten.

Die Mannigfaltigkeit der Verbindungen, welche ich durch diese Methode erhielt, und die grofse Zahl von Analysen, welche zu deren Untersuchung nöthig war, haben mich veranlafst, diese Arbeit in Gemeinschaft mit einigen Schülern meines Laboratoriums auszuführen. So hat Herr Naudin mich unterstützt in der Bearbeitung der Abkömmlinge der mit dem Zellstoff isomeren Körper; Herr Grange bearbeitete mit mir die Abkömmlinge des Mannits; während die Herren Ferrouillat und Savigny die Untersuchung des Inulins, Tannins und Amygdalins unternahmen.

Die glatte und rasche Reaction des Essigsäureanhydrids läfst sich verwerthen: 1) zur Bestimmung der Atomigkeit eines mehratomigen Alkohols; 2) zur Entscheidung, ob eine natürliche Verbindung die Rolle eines Alkohols spielt oder nicht; 3) zur Darstellung und Untersuchung der Acetylderivate, welche in anderer Weise schwer zu erhalten sind. Die Anwendung des Anhydrids bietet vor derjenigen des Acetylchlorürs den Vortheil, dafs die Bildung von Salzsäure vermieden wird, welche in vielen Fällen die dem Versuch unterworfenen Stoffe verändern würde; überdiefs läfst sich die Reaction sehr häufig in offenen Gefäfsen ausführen oder verlangt wenigstens nur schwachen Druck, denn sie beginnt schon zwischen 130 und 160°.

I. *Cellulose und Essigsäureanhydrid.*

Die Cellulose, welche zu meinen Versuchen diente, war gekrämpelte Baumwolle oder schwedisches Filtrirpapier. An-

gegriffen wird dieselbe nur in geschlossenem Gefäfs bei einer den Siedepunkt des Anhydrids übersteigenden Temperatur.

Wird 1 Theil Cellulose mit 6 bis 8 Theilen Anhydrid während ein bis zwei Stunden bei 180° erhitzt, so tritt vollständige Lösung ein, und man erhält einen dicken, in Folge theilweiser Veränderung der organischen Materie dunkelbraun gefärbten Syrup. Dieser Syrup, in Wasser gegossen, giebt einen reichlichen flockigen grauen und dicken Niederschlag, ziemlich ähnlich dem geronnenen Albumin, wie es sich aus concentrirten Flüssigkeiten abscheidet.

Die Masse wird mit heifsem Wasser durch Decantation oder auf dem Filter gewaschen bis zur völligen Entfernung der Säure, getrocknet und in Eisessig aufgenommen, der dieselbe auflöst. Die braune Flüssigkeit wird leicht durch gereinigte Thierkohle entfärbt; sie geht vollkommen klar und farblos durchs Filter und giebt mit Wasser einen weifsen flockigen Niederschlag, der beim Trocknen zu einem vollkommen weifsen Pulver zusammenfällt; diefs ist die reine Aceto-Cellulose. Dieselbe zersetzt sich sehr leicht durch Kochen mit verdünntem Alkali in Acetat und regenerirte Cellulose. Sie ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol; löslich in Eisessig und in concentrirter Schwefelsäure; Wasser fällt sie unverändert wieder aus.

Bei 120° getrocknet gab sie bei der Analyse folgende Zahlen:

1. Substanz 0,311; Kohlensäure 0,5645; Wasser 0,164.
2. Substanz 0,467; Kohlensäure 0,8545; Wasser 0,2445.
3. Substanz 0,990; Normalnatron, 1 Aeq. in 1000 CC., zur Sättigung gebraucht 10,3 CC.
4. Substanz 1,322; Normalnatron, 1 Aeq. in 1000 CC., zur Sättigung gebraucht 13,6 CC.

Diese Zahlen führen zu der Formel der triacetylirten Cellulose:

$C_{12}H_{16}O_8 = C_6H_7(C_2H_3O)_3O_5$.

			1.	2.	3.	4.
C_{12}	144	50,00	49,50	49,90	—	—
H_{16}	16	5,56	5,85	5,81	—	—
O_8	128	44,44	—	—	—	—
	228	200,00.				
$(C_2H_3O)_3$	129	44,79	—	—	44,73	44,22.

Die Triacetylcellulose liefs im Wilde'schen Polaristrobometer in concentrirter essigsaurer Lösung bei 20 CM. Länge der Röhre nicht die mindeste Spur von Ablenkung bemerken, was darauf hinweisen könnte, dafs die Cellulose selbst inactiv sei; da jedoch das gewöhnliche Collodion nach rechts ablenkt, so darf man wohl unterstellen, dafs die schwache Wirkung der Cellulose auf das polarisirte Licht durch das starke Verhältnifs von Acetyl in der Verbindung fast aufgehoben wird.

Wie lange man auch erhitzen und wie grofsen Ueberschufs von Anhydrid man anwenden mag, man erhält kein höher acetylirtes Product.

Aus diesem Verhalten, welches übereinstimmt mit dem Verhalten der Cellulose gegen Salpetersäure, darf man schliefsen, dafs die Cellulose ein dreiatomiger Alkohol ist, von der Formel:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_7O_2 \\ H_3 \end{matrix}\right\}O_3.$$

Bei Anwendung eines geringeren Verhältnisses von Anhydrid und der niedereren Reactionstemperatur von 150° quillt die Baumwolle ohne sich zu lösen und giebt niedere (Mono- und Di-)Derivate, welche sich jedoch wegen ihrer Unlöslichkeit in allen Lösungsmitteln nicht reinigen und von der nicht angegriffenen Baumwolle nicht trennen lassen. Diese Derivate sind äufserst leicht löslich in concentrirter Schwefelsäure, durch welche sie augenblicklich verflüssigt werden.

II. *Amylum und Essigsäureanhydrid.*

Die Leichtigkeit der Einwirkung des Anhydrids auf stärke-

mehlartige Stoffe ist sehr verschieden je nach dem Aggregatzustand der letzteren und nach der Reinheit des Anhydrids. Gewisse Sorten von Amylum werden schon in offenem Gefäfs energisch aufgelöst, während bei anderen eine höhere Temperatur erforderlich ist.

Auch die mehr oder weniger völlige Reinheit des Anhydrids kann die Temperatur der Einwirkung beeinflussen.

Gegen 140°, wenn man 2,5 bis 3 Theile eines nicht ganz reinen, 10 bis 15 pC. Hydrat haltenden Anhydrids anwendet quillt das Stärkemehl stark auf, ohne sich zu lösen, oder es löst sich doch nur theilweise.

Nach dem Waschen mit Wasser hat man eine weifse, amorphe, in Wasser, Alkohol, Aether, Essigsäurehydrat unlösliche Substanz, welche sich mit Jod nicht blau färbt; sie wird durch caustisches Alkali verseift unter Rückbildung der ursprünglichen, unlöslichen, durch Jod blau werdenden Stärke.

Dieser Körper bei 120° getrocknet gab bei der Analyse folgende Zahlen :

1. Substanz 0,405; Kohlensäure 0,7485; Wasser 0,2055.
2. Substanz 1,751; Normalnatron gebraucht 18,3 CC.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel :

$$C_6H_7(C_2H_3O)_3O_5 = C_{12}H_{16}O_8.$$

			1.	2.
C_{12}	144	50,00	50,00	—
H_{16}	16	5,56	5,63	—
O_8	128	44,44	—	—
	288	100,00.		
$(C_2H_3O)_3$	129	44,79	—	44,94.

Erhitzt man die Mischung von Stärke und Anhydrid gegen 150°, so löst sich die gequollene Masse und giebt einen amberfarbigen Syrup, aus welchem Wasser eine weifse amorphe Materie fällt; dieselbe ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, löslich in Eisessig.

Dieser Körper ist leicht zu reinigen, indem man wie bei der acetylirten Cellulose verfährt; er wird vollkommen weifs erhalten; mit verdünnten Alkalien bei 100° verseift er sich sehr rasch, indem er sich dabei auflöst. Die genau neutralisirte Flüssigkeit enthält essigsaures Natron und wird durch Jod gebläut; Alkohol fällt daraus eine weifse, sehr leicht lösliche Substanz, welche mit Jod blau wird und alle Eigenschaften der *löslichen Stärke* zeigt.

Das bei 150° gebildete, in Wasser unlösliche Triacetylderivat stellt das triacetylirte lösliche Amylum dar. Der Analyse unterworfen lieferte dasselbe folgende Zahlen:

1. Substanz 0,551; Kohlensäure 1,001; Wasser 0,275.
2. Substanz 1,462; Normalnatron gebraucht 15,3 CC.

Daraus berechnet sich die Formel:

$$C_6H_7(C_2H_3O)_3O_5.$$

			1.	2.
C_{12}	144	50,00	49,54	—
H_{16}	16	5,56	5,54	—
O_8	128	44,44	—	—
	288	100,00.		
$(C_2H_3O)_3$	129	44,79	—	45,00

Es lenkt die Polarisationsebene des Lichtes stark nach rechts ab.

Eine essigsaure Lösung, 9,10 Grm. in 100 CC. enthaltend, in einer 10 CM. langen Röhre mit dem Licht eines Gasbrenners gab eine Ablenkung von 11°, woraus

$$(\alpha) = 120°, 8.$$

Das Drehungsvermögen des löslichen Amylums ist nach Béchamp gleich 216° im Moment der Auflösung. Das acetylirte lösliche Amylum, da es in 100 Theilen 55 wirksamer Substanz enthält, mufs nach der Rechnung ein Drehungsvermögen von 118°,8 haben. Man sieht, die Beobachtung kommt bis auf ein Unbedeutendes der Rechnung nahe.

Bei noch höherer Temperatur erhält man ein ähnliches, gleichfalls dreifach-acetylirtes Product, welches aber bei der Verseifung nur mehr *Dextrin* liefert.

Wie grofs auch die Menge des Anhydrids und die Dauer des Erhitzens sein mag, man erhält kein höher acetylirtes Substitutionsproduct, als das dreifach-acetylirte.

III. *Glycogen und Essigsäureanhydrid.*

Leberglycogen mit einem Ueberschufs von Essigsäureanhydrid auf 155° erhitzt quillt auf, ohne sich zu lösen. Nach dem Waschen mit Wasser ist es ein weifser amorpher Körper, der in kaltem und warmem Wasser unlöslich ist, unlöslich auch in Alkohol, Aether und Essigsäure; Alkalien verseifen denselben, unter Rückbildung von Glycogen oder einem ähnlichen Körper.

Auch dieses Derivat, welches das Maximum der Sättigung darstellt, ist dreiatomig wie die vorigen und entspricht der Formel

$$C_6H_7(C_2H_3O)_3O_5.$$

Substanz 1,09; Normalnatron gebraucht 11,5 CC.

	Berechnet	Gefunden
Acetyl	44,79	45,3

Das durch Verseifung des Acetylglycogens erhaltene Product gab eine Ablenkung von 2°,5 für eine Länge von 10 CM. mit einer Lösung, welche 4,46 pC. Substanz enthielt; dieſs giebt das Rotationsvermögen annähernd

$$(a) = + 56°.$$

IV. *Gummi arabicum und Essigsäureanhydrid.*

Fein gepulvertes Arabin während einiger Stunden mit seinem doppelten Gewicht Anhydrid auf 150° erhitzt, backt zusammen, ohne sich zu lösen; wird das Product mit kochendem Wasser und darauf mit Alkohol gewaschen, so bleibt ein weifses amorphes Pulver, welches durch Alkalien unter Rückbildung von löslichem Arabin verseift wird. Dieser Körper stellt das Diacetylarabin vor:

$$C_6H_8(C_2H_3O)_2O_5 = C_{10}H_{14}O_7.$$

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

1. Substanz 0,383; Kohlensäure 0,6825; Wasser 0,203.

2. Substanz 0,912; Normalnatron gebraucht 7,4 CC.
3. Substanz 0,767; Normalnatron gebraucht 6,2 CC.
4. Substanz 0,553; Normalnatron gebraucht 4,5 CC.

			1.	2.	3.	4.
C_{10}	120	48,77	48,59	—	—	—
H_{14}	14	5,69	5,89	—	—	—
O_7	112	45,54	—	—	—	—
	246	100,00.				
$(C_2H_3O)_2$	86	34,96	—	34,89	34,75	34,99.

Wenn man einen grofsen Ueberschufs von Essigsäureanhydrid (6 bis 8 Theile) anwendet und während 5 bis 6 Stunden bei 180° erhitzt, so erhält man ein Acetylderivat von ähnlichen Eigenschaften wie das vorige. Ich hielt diesen Körper, nach einer Analyse, die mir 44,8 pC. Acetyl ergeben hatte, zuerst für triacetylirt, die genauere Untersuchung des gereinigten Körpers zeigte jedoch, dafs demselben eine complicirtere Formel zukommt.

Er stellt nämlich zwei Molecule Arabin vor, in welchen 5 Atome Wasserstoff durch 5 Atome Acetyl ersetzt sind; seine Formel ist demnach

$$C_{12}H_{15}(C_2H_3O)_5O_{10},$$

und da dasselbe das gesättigteste Glied ist, das sich erreichen läfst, so würde daraus die wahre Formel des Arabins als

$$C_{12}H_{10}O_{10} \text{ und nicht } C_6H_{10}O_5$$

hervorgehen. Das vorherige Derivat wäre demnach

$$C_{12}H_{16}(C_2H_3O)_4O_{10}.$$

Diese Interpretation wird bestärkt durch die ähnlichen Resultate, welche am Inulin beobachtet wurden.

Analyse des gesättigten Productes, bei 120° getrocknet.

1. Substanz 0,350; Kohlensäure 0,651; Wasser 0,179.
2. Substanz 1,044; Normalnatron gebraucht 9,8 CC.
3. Substanz 0,832; Normalnatron gebraucht 7,8 CC.
4. Substanz 0,786; Normalnatron gebraucht 7,5 CC.
5. Substanz 0,9785; Normalnatron gebraucht 9,1 CC.

			1.	2.	3.	4.	5.
C_{22}	264	49,48	50,72	—	—	—	—
H_{30}	30	5,61	5,71	—	—	—	—
O_{15}	240	44,96	—	—	—	—	—
	534	100,00.					
$(C_2H_3O)_5$	215	40,3	—	40,3	40,3	41,03	39,88.

V. *Inulin und Essigsäureanhydrid.*

Die unter meiner Leitung ausgeführten Versuche der Herren Ferrouillat und Savigny ergaben, dafs die von verschiedenen Pflanzen abstammenden Inuline, namentlich Inulin aus Dahlien (Georgina purpurea) und Inulin aus Alantwurzel (Inula helenium) sich nicht gleich verhalten, wenn sie unter gleichen Bedingungen der Einwirkung des Essigsäureanhydrids unterzogen werden.

Die angewendeten Präparate wurden dargestellt durch einstündiges Auskochen von Dahlienknollen oder Alantwurzel mit Wasser. Die filtrirte Flüssigkeit wurde durch Bleizucker gefällt, der eine gummiartige Materie entfernt; von Neuem filtrirt und durch Schwefelwasserstoff entbleit, wurde die Flüssigkeit nach hinlänglicher Concentration sich selbst überlassen. Das abgesetzte Inulin wurde aufs Filter gebracht, mit Wasser und danach mit Alkohol gewaschen und bei gelinder Wärme getrocknet. Man erhielt es so als weifse leichte Masse, welche alle wünschenswerthen Kriterien der Reinheit darbot.

Das Inulin aus Dahlien hat ein Drehungsvermögen von $(\alpha) = -26^0$, wie schon Bouchardat angegeben; das Inulin aus Alant dagegen hat uns ein Drehungsvermögen ergeben von $(\alpha) = -32^0$ im Mittel von drei übereinstimmenden Bestimmungen.

Versuch 1. — Eine Mischung von 1 Theil Inulin, aus Dahlien sowohl wie aus Alant, mit 1 Theil Essigsäureanhydrid und 2 Theilen Eisessig wurde während $^1/_4$ Stunde zum Sieden erhitzt. In beiden Fällen löst sich das Product auf, nachdem

es vorübergehend einen gummiartigen Zustand angenommen. Die erhaltene Flüssigkeit wird durch Wasser nicht gefällt, giebt aber mit Aether einen teigigen hellgelben amorphen Absatz. Nach sorgfältigem Waschen mit Aether bis zur Entfernung aller freien Essigsäure, bei 100° getrocknet, stellt sich dieses Derivat unter der Form einer amorphen festen hellgelben Masse dar, von bitterem Geschmack, leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Die Verseifung dieser beiden Verbindungen, der ersten Substitutionsglieder die wir erhalten konnten, lieferte uns :

	Alant			Dahlien	
	1.	2.	3.	1.	2.
Substanz	3,773	1,198	0,664	0,706	1,944
Normalnatron gebraucht	26,5 CC.	8,1 CC.	4,7 CC.	5,0 CC.	13,4 CC
Acetyl-pC.	30,20	29,08	30,43	30,45	29,63.

Diese Zahlen entsprechen 1,5 Atomen Acetyl auf die Formel $C_6H_{10}O_5$ und führen zu einer Verdoppelung der Formel des Inulins, welche dadurch zu

$$C_{12}H_{20}O_{10}$$

wird, während dem Acetylderivat alsdann die Formel:

$$C_{12}H_{17}(C_2H_3O)_3O_{10}$$

zukommt, welche 28,7 pC. Acetyl verlangt.

Die einzige Verschiedenheit, welche zwischen den ersten Derivaten der beiden Inulinarten beobachtet wurde, liegt in ihrem Drehungsvermögen :

für das Derivat aus Dahlieninulin $\alpha = -20°$.

für das isomere Derivat aus Alantinulin $\alpha = -32°$.

Versuch 2. — In einem offenen Kolben mit langem Hals erhitzten wir 1 Theil Inulin (Dahlien und Alant) und 2 Theile Essigsäureanhydrid während $^1/_4$ Stunde zum Sieden.

Die erhaltene Lösung wird weder durch Wasser noch durch Aether gefällt; mit ein wenig Wasser versetzt und im Wasserbad bis zur völligen Vertreibung der Essigsäure abgedampft, läfst sie einen dunkelfarbigen Rückstand, der in reinem

Wasser unlöslich ist, sich aber in Alkohol und in mit Essigsäure versetztem Wasser auflöst. Die alkoholische Lösung durch Thierkohle entfärbt und zur Trockne verdampft giebt das reine Acetylderivat als amorphe gelbliche Masse. Bei 100° getrocknet gaben die Derivate der beiden Inuline bei der Verseifung:

	Alant			Dahlien			
	1.	2.	3.	1.	2.	3.	4.
Substanz	3,100	1,289	0,578	0,791	1,165	0,884	1,142
Normalnatron gebraucht	29 CC.	11,7 CC.	5,4 CC.	6,5 CC.	9,5 CC.	7,1 CC.	9,1 CC.
Acetyl-pC.	40,22	39,03	40,13	35,33	35,06	34,80	34,26.

Diese Resultate betonen die Differenz zwischen den beiden Inulinen und führen

1) für das Alantinulin zu einem Pentacetylderivat

$$C_{12}H_{15}(C_2H_3O)_5O_{10}.$$

	Berechnet	Gefunden
Acetyl	40,26	39,8
Kohlenstoff	47,56	47,55
Wasserstoff	5,61	5,91

2) für das Dahlieninulin zu einem Tetracetylderivat

$$C_{12}H_{16}(C_2H_3O)_4O_{10}.$$

Die Rechnung verlangt Acetyl-pC. 34,9. Das Mittel der vier obigen Bestimmungen ist 34,86.

Das Drehungsvermögen ist:

für das Pentacetylderivat des Alantinulins $\alpha = -25°$, im Mittel aus zwei Bestimmungen, welche ergaben $-24°$ und $-26°$.

für das Tetracetylderivat des Dahlieninulins $\alpha = -14°$, welches der Einführung von 35 pC. Acetyl in das Molecul entspricht.

Versuch 3. — 1 Theil Inulin (Dahlien und Alant) wurde mit 3 Theilen Essigsäureanhydrid während $^1/_2$ Stunde im Sieden erhalten. Die Auflösung wie in Versuch 2 behandelt gab in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche Producte; dasjenige aus Alantinulin drehte schwach nach rechts, während das Derivat aus Dahlieninulin mit einem viel ausgesprocheneren Drehungsvermögen nach rechts begabt war.

Das Derivat aus Alant gab bei der Verseifung 48 pC. Acetyl, was einer Heptacetylverbindung entspricht:

$$C_{12}H_{13}(C_2H_3O)_7O_{10},$$

welche 48,7 pC. Acetyl verlangt.

Das entsprechende Derivat aus Dahlieninulin lieferte nur 44,8 pC. Acetyl, was zu einem Triacetylderivat der einfachen Formel $C_6H_{10}O_5$ oder bei verdoppelter Formel zu einem Hexacetylderivat führt.

Mit Alantinulin haben wir weiter, fast unter den gleichen Bedingungen, ein unmittelbar durch Wasser fällbares und folglich in verdünnter Essigsäure unlösliches Product erhalten, welches bei der Verseifung sehr nahe die für ein Octacetylderivat sich berechnende Quantität Acetyl ergab. Diese Resultate würden dazu führen, dem Alantinulin die nämliche Formel wie dem Rohrzucker zu geben, $C_{12}H_{22}O_{11}$, während dem Dahlieninulin, dessen gesättigtes Derivat nur sechsfach acetylirt ist, die Formel $C_{12}H_{20}O_{10}$ zukäme.

Versuch 4. — Dahlieninulin mit 2 bis 3 Theilen Essigsäureanhydrid in geschlossenem Gefäfs auf 160° erhitzt, erleidet eine theilweise Entwässerung. Es liefert nämlich unter diesen Umständen zwei Acetylderivate: das eine ist in Wasser löslich und besitzt das Rotationsvermögen $\alpha = +55°$; das andere ist in Wasser unlöslich und hat das Rotationsvermögen $\alpha = +35{,}5$. Die Verseifung ergiebt in beiden nur 35 pC. Acetyl; sie sind mithin tetracetylirt. Das unlösliche Product mit Natron verseift giebt eine harzige Masse, welche in Alkohol löslich und rechtsdrehend ist; dieselbe ergab bei der Analyse:

Substanz 0,2960; Kohlensäure 0,535; Wasser 0,149.

Diese Zahlen führen zu der Formel

$$C_{12}H_{16}O_8.$$

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	50,00	49,29
Wasserstoff	5,55	5,59.

Diese wachsartige Materie ist mithin Inulin weniger 2 Mol. Wasser und sein gesättigtes Acetylderivat wäre :

$$C_{18}H_{12}(C_2H_3O)_4O_8.$$

Alantinulin liefert unter den nämlichen Umständen nur eine schwarze humose Masse neben einer geringen Menge rechtsdrehenden Syrups.

Man bestimmt den Acetylgehalt dieser acetylirten Derivate, indem man dieselben mit einem bekannten Volum Normalschwefelsäure in geschlossenem Gefäfs auf 100 bis 120° erhitzt. Man erreicht so eine vollständige Verseifung. Die freie Essigsäure ergiebt sich aus der Titererhöhung der Lösung der Normalsäure. Die Verseifung mit Natron liefert immer zu hohe Zahlen.

Die Unterschiede zwischen den beiden Inulinarten sind, wie man sieht charakteristisch, da sie auf den Eigenschaften und selbst der Zusammensetzung der aus beiden zu erhaltenden Acetylderivate beruhen.

VI. *Glucose und Essigsäureanhydrid.*

Die reine krystallisirte bei 100° getrocknete Glucose wird von Essigsäureanhydrid bei einer Temperatur nahe 120° leicht angegriffen. Die Natur der so erhaltenen Producte wechselt mit Verhältnifs und Concentration des Anhydrids, welches mit mehr oder weniger Hydrat vermischt sein kann. Wendet man auf 1 Theil trockener Glucose 2,5 Theile Anhydrid an und erhitzt in offenem Gefäfs, so tritt lebhafte Reaction ein, die sich in einigen Augenblicken beendigt. Das syrupartige Product wird mit Wasser verdünnt und im Wasserbad bis zur völligen Austreibung der Essigsäure abgedampft. Es bleibt eine amorphe, braune, in Wasser lösliche Masse von sehr bitterem Geschmack. Dieser Rückstand löst sich theilweise in kochendem Benzol. Der in Benzol lösliche Theil hinterbleibt nach dem Verdampfen des Lösungsmittels als amorphe wenig gefärbte Masse, welche in Wasser und Alkohol löslich ist und bitter schmeckt. Sie

gab bei der Analyse Zahlen, welche einer triacetylirten Glucose $C_6H_9(C_2H_3O)_3O_6$ entsprechen :

1. Substanz 1,468; Normalnatron gebraucht 14,5 CC.
2. Substanz 0,413; Kohlensäure 0,718; Wasser 0,219.
3. Substanz 0,636; Normalnatron gebraucht 6,2 CC.

			1.	2.	3.
C_{12}	144	47,01	—	47,44	—
H_{18}	18	5,88	—	5,88	—
O_9	144	47,07	—	—	—
	306	100,00.			
$(C_2H_3O)_3$	129	42,15	42,61	—	41,91.

Triacetylglucose, für sich oder mit Essigsäureanhydrid gegen 140° erhitzt, verliert Wasser und verwandelt sich in Triacetylglucosan, welches in reinem Wasser unlöslich ist, sich aber in essigsauremWasser auflöst.

Den Rückstand der vorbeschriebenen Operation, den das Benzol aufzulösen verweigert, kann man reinigen durch Auflösen in Wasser und Entfärben mit Thierkohle. Die klare farblose Flüssigkeit, im luftleeren Raum eingedampft, liefert eine amorphe hellgelbe Masse von bitterem Geschmack, sehr löslich in Wasser, löslich in Alkohol.

Die Verseifung des bei 110° getrockneten Productes ergab:

1. Substanz 0,979; Normalnatron 7,3 CC.
2. Substanz 1,274; Normalnatron 10,0 CC.
3. Substanz 1,204; Normalnatron 9,8 CC.

Diese Zahlen führen zu der Formel :

$$C_6H_{10}(C_2H_3O)_2O_6.$$

		Gefunden		
	Berechnet	1.	2.	3.
Acetyl-pC.	32,58	31,62	33,75	35,00.

In der Absicht, das gesättigte Derivat der Glucose zu erhalten und dadurch deren Atomigkeit zu bestimmen, erhitzte ich Triacetylglucose mit einem grofsen Ueberschufs von Anhydrid während 6 Stunden auf 160°.

Die Flüssigkeit in Wasser gegossen giebt sofort einen pechartigen, dicken, gefärbten Niederschlag, der in Wasser unlöslich durch Waschen von dem Ueberschufs der Säure befreit werden kann. In Alkohol gelöst wird die Masse durch Thierkohle entfärbt. Durch Abdampfen und Trocknen bei 100° erhält man ein festes Product, hellgelb, amorph und spröde, ohne ausgesprochenen Geschmack.

Dieser Körper gab bei der Analyse folgende Zahlen :

1. Substanz 0,332; Kohlensäure 0,608; Wasser 0,169.
2. Substanz 1,156; Normalnatron gebraucht 13,6 CC.

Diese Zahlen führen zu der Formel :

$$C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_8O_{14}.$$

			1.	2.
C_{36}	336	49,55	49,49	—
H_{38}	38	5,60	5,65	—
O_{19}	304	44,85	—	—
	678	100,00		
$(C_2H_3O)_8$	344	50,4	—	50,5.

Die Glucose erleidet also eine theilweise Entwässerung. Das Molecul verdoppelt sich zugleich und man kommt so in die Reihe des Rohrzuckers. Fittig *) betrachtet alle Kohlehydrate als gesättigte Derivate des Hexylwasserstoffs oder vielmehr eines siebenatomigen Alkohols $C_6H_7(OH)_7$. Dieser Alkohol, nicht existenzfähig, weil zwei Atome Hydroxyl an einem Kohlenstoff enthaltend, müfste sich spalten in Wasser und ein erstes Anhydrid :

$$C_6H_7\begin{cases}O\\(HO)_5\end{cases} \quad \text{(Glucose)}.$$

Die Glucose kann in zweierlei Weise Wasser verlieren :

1) Zwei Molecule heften sich aneinander unter Austritt von H_2O :

*) Zeitschrift für Chemie N. F. V, 266.

$$\left.\begin{matrix} C_6H_7\{^{O}_{(HO)_5} \\ C_6H_7\{^{O}_{(HO)_5} \end{matrix}\right\} = H_2O + \left\{\begin{matrix} C_6H_7\{^{O}_{(HO)_4} \\ O \\ C_6H_7\{^{(HO)_4}_{O} \end{matrix}\right.$$ (Rohrzucker, Milchzucker u. s. w.),

2) oder 1 Molecul Glucose verliert 1 Molecul H_2O :

$$C_6H_7\{^{O}_{(HO)_5} = H_2O + C_6H_7\{^{O}_{O}{}_{(HO)_3}$$ (Cellulose und Isomere).

Die Resultate meiner Untersuchungen, die ohne eine derartige vorgefafste Meinung unternommen wurden, passen vollständig, wie schon Fittig andeutet, zu dieser Interpretation. In meinem Versuch verwandelt sich der Traubenzucker, indem er Wasser verliert, in achtfach-acetylirten Rohrzucker. Wir werden später sehen, dafs die gesättigten Derivate des Rohr- und Milchzuckers gleichfalls achtfach-acetylirt und mit dem vorigen isomer oder identisch sind.

N. B. Die directe Bestimmung des Acetyls in den acetylirten Derivaten der Zuckerarten läfst sich nicht unmittelbar mit Normalnatronlauge ausführen, wegen der Bildung von Glucinsäure. Man umgeht diese Schwierigkeit leicht, indem man mit Wasser allein oder noch besser mit einem gemessenen Volum Normalschwefelsäure auf 150° erhitzt. Die Zersetzung ist vollständig nach Verlauf von zwei Stunden etwa.

Die Acetylderivate der Glucose drehen alle die Polarisationsebene nach rechts.

VII. *Rohrzucker und Essigsäureanhydrid.*

Erhitzt man Rohrzucker mit $^1/_2$ Theil Anhydrid und 3 bis 4 Theilen Eisessig, so löst er sich vollständig. Auf Zusatz von Aether giebt die Lösung einen pechartigen hellgelben Niederschlag. Mit Aether gewaschen und im Vacuum über Kalk, danach bei 100° getrocknet, stellt derselbe eine feste; wenig gefärbte Masse dar, welche in Wasser und Alkohol löslich, in Aether und Benzin unlöslich ist und einen schwach zuckerigen, etwas bitteren Geschmack besitzt. Bei der Analyse gab dieselbe :

Substanz 2,073; Normalnatron gebraucht 6,1 CC.

Acetyl-pC. 12,60.

Die Formel der Monoacetylsacharose

$$C_{12}H_{21}(C_2H_3O)O_{11}$$

verlangt 11,2 pC. Acetyl.

Die Lösung in Eisessig und Aether, aus der sich das Monoacetylderivat abgeschieden hatte, wurde im Wasserbad zur Trockne verdampft bis zur völligen Entfernung der Essigsäure. Es blieb ein amorpher Rückstand, der in wässeriger Lösung durch Thierkohle entfärbt wurde. Dieses neue Derivat ist amorph, farblos, löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Es gab bei der Analyse :

Substanz 2,601; Normalnatron gebraucht 22 CC.; oder 36,37 pC. Acetyl.

Die Formel der Tetracetylsacharose $C_{12}H_{18}(C_2H_3O)_4O_{11}$ verlangt 33,7 pC. Acetyl.

Pentacetylsacharose verlangt 39,09 pC. Acetyl.

Die analysirte Verbindung scheint mithin eine Mischung der beiden zu sein.

Rohrzucker mit einem Ueberschufs von reinem Anhydrid erhitzt, wird energisch angegriffen; die Reaction, einmal im Gang, setzt sich von selbst fort unter lebhafter Wärmeentwickelung. Man erhält so eine Lösung, aus welcher Wasser einen unlöslichen, gummiartigen, amorphen Körper ausfällt, der in seinen Eigenschaften dem gesättigten Derivat des Traubenzuckers sehr ähnlich ist und der Formel

$$C_{12}H_{15}(C_2H_3O)_7O_{11}$$

entspricht; er gab bei der Analyse folgende Zahlen :

1. Substanz 0,5265; Kohlensäure 0,9545; Wasser 0,269.
2. Substanz 2,308; Normalnatron gebraucht 26 CC.

			1.	2.
C_{26}	312	49,05	49,44	—
H_{36}	36	5,66	5,69	—
O_{18}	288	—	—	—
	636			
$(C_2H_3O)_7$	301	47,32	—	48,4.

Setzt man die Einwirkung des Anhydrids noch weiter fort, so erhält man als Endproduct einen gesättigten Körper, welcher dem vorigen ähnlich ist; die analytischen Zahlen entsprechen der Formel der Octacetylsacharose

$$C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_8O_{11}.$$

1. Substanz 0,373; Kohlensäure 0,683; Wasser 0,198.
2. Substanz 0,939; Normalnatron gebraucht 11 CC.

			1.	2.
C_{28}	336	49,55	49,94	—
H_{38}	38	5,60	5,89	—
O_{19}	304	44,85	—	—
	678	100,00		
$(C_2H_3O)_8$	344	50,4	—	50,37.

Diese Verbindung zeigt ganz die gleichen Eigenschaften wie das gesättigte Derivat des Traubenzuckers.

VIII. *Milchzucker und Essigsäureanhydrid.*

Der Milchzucker wird weniger energisch angegriffen als der Rohrzucker; schliefslich tritt jedoch nach längerem Sieden in offenem Gefäfs vollständige Lösung ein; auch hat die Masse weniger Neigung sich zu schwärzen.

In Wasser gegossen giebt die Lösung einen fast farblosen zähen Niederschlag, der sehr rasch spröde und vollkommen fest wird.

Die essigsaure Mutterlauge hinterläfst beim Eindampfen einen sehr leicht löslichen zerfliefslichen Rückstand von bitterem Geschmack, der in Klümpchen ohne erkennbare Form krystallisirt.

Das in Wasser unlösliche, in Alkohol und Eisessig lösliche Product erweicht gegen 52°. Sein Drehungsvermögen wurde $= + 31^0$ gefunden.

1) Ablenkung zur Rechten auf eine Länge von 10 CM. für eine alkoholische Lösung von 9,68 Grm. Substanz in 100 CC. $= 3^0$, woraus $\alpha = + 30{,}99^0$.

2) Ablenkung zur Rechten auf eine Länge von 20 CM. für eine alkoholische Lösung, enthaltend 2,180 Grm. in 100 CC. = 1,4°, woraus $\alpha = 32°$.

Die Analyse des bei 150° getrockneten Körpers ergab:

1. Substanz 0,364; Kohlensäure 0,661; Wasser 0,193.
2. Substanz 1,1565; Normalnatron gebraucht 13,5 CC.

Daraus berechnet sich die Formel

$$C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_8O_{11}.$$

			1.	2.
C_{28}	336	49,55	49,52	—
H_{36}	38	5,60	5,89	—
O_{19}	304	44,85	—	—
	678	100,00		
$(C_2H_3O)_8$	344	50,4	—	50,19.

Das in Wasser lösliche Product lenkt gleichfalls die Polarisationsebene nach rechts ab. Drehungsvermögen gefunden $(\alpha) = 50{,}1°$.

Ablenkung auf eine Länge von 20 CM. und eine Lösung enthaltend 7,460 Grm. in 100 CC. = 7,5°, woraus $\alpha = 50{,}1°$.

Die bei der Verseifung dieses Productes erhaltenen Zahlen entsprechen der Formel des Tetracetylmilchzuckers

$$C_{12}H_{18}(C_2H_3O)_4O_{11}.$$

Man sieht, dafs das Drehungsvermögen im Verhältnifs zu der Menge des eingeführten Acetyls abnimmt, so lange die Substanz keine molecularen Veränderungen erlitten hat. Es ist wahrscheinlich, dafs man im Stande wäre, durch Veränderungen der Versuchsbedingungen alle Glieder der Reihe darzustellen.

IX. *Mannit und Essigsäureanhydrid.*

Krystallisirter Mannit mit Essigsäureanhydrid, das 10 bis 15 pC. Hydrat enthält, in offenem Gefäfs erhitzt, löst sich bei Siedetemperatur nach und nach vollständig auf.

Wird die Flüssigkeit der Abkühlung überlassen, so gesteht sie zu einer festen Masse von krystallinischem Aussehen;

sie besteht aus Klümpchen, die unter dem Mikroscop keine bestimmte Form erkennen lassen und in einer syrupösen Mutterlauge teigig eingebettet sind. Das Ganze wurde mittelst eines Saugapparates durch Asbest filtrirt. Der Rückstand wurde mit kochendem absolutem Alkohol gewaschen, welcher die Essigsäure und das syrupöse Product, von dem später die Rede sein wird, entfernte und den festen Körper zurückliefs.

So gereinigt bietet derselbe das Aussehen einer festen, sehr weifsen und sehr leichten Masse; er ist kaum löslich in kochendem Alkohol, aus dem er sich in Flocken abscheidet. In Aether ist er unlöslich, leicht löslich in Wasser und Essigsäure, von schwach süfsem und bitterem Geschmack; er zeigt ein sehr schwaches Drehungsvermögen nach Rechts. Er hat das Ansehen einer homogenen und bestimmten Verbindung.

Die Analyse ergab folgende Resultate :

1. Substanz 0,490; Kohlensäure 0,805; Wasser 0,3215.
2. Substanz 0,331; Kohlensäure 0,551; Wasser 0,207.
3. Substanz 1,447; Normalnatron gebraucht 4 CC.
4. Substanz 0,8205; Normalnatron gebraucht 2,3 CC.

Diese Zahlen führen zu der Formel :

$$C_{12}H_{22}(C_2H_2O)O_{10}.$$

			1.	2.	3.	4.
C_{14}	168	45,42	44,80	45,00	—	—
H_{26}	26	7,03	7,29	6,95	—	—
O_{11}	176	47,55	—	—	—	—
	370	100,00				
C_2H_2O	43	11,62	—	—	11,89	12,00.

In offenem Gefäfs erhitzt schmilzt er unter Entwickelung weifser Dämpfe zu einer amorphen Masse, die, sich selbst überlassen, sich wieder in die ursprüngliche Materie umwandelt.

Danach ist das erste Product der Einwirkung des Anhydrids durch Condensation von 2 Mol. Mannit gebildet, unter Austritt von 2 Mol. H_2O und Bindung von 1 Atom Acetyl.

Das Product der Verseifung dieser Substanz ist syrupartig, schwach zuckerig und scheint identisch zu sein mit Berthelot's Mannitan, dessen Formel hiernach vielleicht zu $C_{12}H_{24}O_{10}$ angenommen werden mufs.

Bei weiterer Einwirkung des Anhydrids erhält man einen dicken Syrup. Wird dieser mit Wasser behandelt, so entsteht ein Niederschlag von weifsen krystallinischen Körnern und eine essigsaure Mutterlauge. Die Krystalle, durch ein Filter getrennt, lassen sich leicht reinigen durch Krystallisation aus kochendem Wasser, aus dem sie sich beim Erkalten abscheiden.

Die Mutterlauge, zur Entfernung der freien Essigsäure im Wasserbad eingedampft, läfst einen farblosen, durchsichtigen, fast festen Syrup von stark bitterem Geschmack zurück, leicht löslich in Wasser, Essigsäure und Alkohol. Diese Substanz ist ausgezeichnet durch ihr ausgesprochenes rechtsseitiges Drehungsvermögen, welches gefunden wurde $(\alpha) = 22{,}60^0$.

Ablenkung beobachtet bei einer Röhre von 20 CM. und einem Gehalt der Lösung von 48,73 in 100 Volumen = $22{,}1^0$.

Der krystallinische Körper, von dem soeben die Rede war, übt keine ablenkende Wirkung auf das polarisirte Licht. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt zeigte er die Zusammensetzung des Hexacetylmannits. Er schmilzt gegen 100^0 und erstarrt beim Erkalten krystallinisch.

1. Substanz 0,4115; Kohlensäure 0,743; Wasser 0,215.
2. Substanz 0,9615; Normalnatron gebraucht 13,2 CC.

			1.	2.
C_{12}	216	49,70	49,24	—
H_{26}	26	5,90	5,82	—
O_{12}	192	—	—	—
	434			
$(C_2H_3O)_6$	258	59,00	—	59,3.

Der syrupartige Körper scheint identisch zu sein mit dem acetylirten Mannit, den Berthelot mittelst Eisessig darstellte; er gab bei der Analyse :

1. Substanz 0,3555; Kohlensäure 0,640; Wasser 0,205.
2. Substanz 0,4515; Kohlensäure 0,801; Wasser 0,257.
3. Substanz 1,980; Normalnatron gebraucht 15,5 CC.

			1.	2.	3.
C_{10}	120	48,38	49,10	48,38	—
H_{16}	16	6,45	6,40	6,33	—
O_7	112	—	—	—	—
	248				
$(C_2H_3O)_2$	86	34,68	—	—	33,6.

Diese Zahlen führen zu der Formel :

$$C_6H_{12}(C_2H_3O)_2O_6 - H_2O = C_6H_{10}(C_2H_3O)_2O_5\ ^*).$$

Höchst interessant bei diesem Körper ist seine Einwirkung auf das polarisirte Licht, da derselbe von einem nicht activen Körper abstammt.

X. *Synthese von Glucosiden mittelst der Acetylderivate der Zuckerarten.*

Mit der Erzeugung der Acetylderivate des Rohrzuckers, Traubenzuckers, Milchzuckers, Mannits mittelst Essigsäureanhydrids ist der erste Schritt zurückgelegt zur Synthese der Glucoside; denn diese Derivate sind ja in der That selbst wahrhafte Glucoside, und man darf hoffen, dafs durch zweckmäfsig gewählte doppelte Zersetzungen die Synthese der natürlichen *Glucoside* oder wenigstens analoger und benachbarter Körper sich ausführen lassen wird.

---

*) Im Original steht :

			1.	2.	3.
„C_{10}	120	48,38	49,10	48,38	—
H_{18}	18	6,40	6,40	6,33	—
O_8	128	—	—	—	—
	266				
Acetyl	—	32,3	—	—	33,6.

Ces nombres conduisent à la formule

$$C_6H_{12}(C_2H_3O)_2O_6 - 2H_2O = C_6H_8(C_2H_3O)_2O_4.\text{“}$$

Die Formel $C_{10}H_{18}O_8$ verlangt pC. 45,1 C; 6,7 H; 32,3 Acetyl.
Die Formel $C_{10}H_{14}O_6$ verlangt pC. 52,1 C; 6,1 H; 37,4 Acetyl.

In dieser Richtung wurden die nunmehr zu beschreibenden Versuche unternommen; sie haben die Richtigkeit der theoretischen Voraussetzungen bestätigt.

Durch Wechselwirkung zwischen Acetylglucose und Saligeninnatrium suchte ich einen dem Salicin analogen Körper zu erhalten. Ich wendete nach einander Triacetyl- und Diacetylglucose, sowie Diacetylsacharose an.

Das Saligeninnatrium wurde dargestellt durch längere Einwirkung von Natrium auf eine benzolische Lösung von trockenem Saligenin. Der erhaltene Niederschlag wurde abfiltrirt, mit Benzol gewaschen und bei 100 bis 120° mit dem Acetylderivat erhitzt, bei Gegenwart von Benzol oder absolutem Alkohol. Es liefs sich erwarten, dafs Acetyl und Natrium mit der entsprechenden Menge Sauerstoff essigsaures Natron bilden und die beiden Reste des Traubenzuckers und des Saligenins sich vereinigen würden zur Erzeugung eines Glucosids.

Diese Voraussetzung wurde durch den Versuch nur theilweise bewahrheitet. Man findet in der That nach beendeter Reaction, dafs sich eine gewisse Menge essigsaures Natron und eine in Wasser lösliche, durch Bleiessig fällbare Substanz gebildet hat; letztere wird durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure leicht gespalten in Saliretin und Traubenzucker, welcher die alkalische Kupferlösung reducirt, während die ursprüngliche Verbindung nicht reducirend wirkte; aber die Hauptmasse erleidet eine Umwandlung in anderem Sinn. Das Acetyl aus der Acetoglucose tritt an die Stelle des Natriums und umgekehrt. Man erhält also neben dem Glucosid eine grofse Menge von Acetosaliretin, welches in Wasser unlöslich, in Alkohol und Benzol löslich ist, und das Natronsalz einer der Glucinsäure analogen Säure. Dieses Natronsalz ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Benzol und absolutem Alkohol. Da die Reaction in Benzol oder absolutem Alkohol vor sich

geht, so findet man : 1) in der Flüssigkeit Acetosaliretin und das gebildete Glucosid, ferner essigsaures Natron; 2) einen amorphen Niederschlag, der in Wasser sich leicht auflöst und lediglich aus glucinsaurem Salz besteht, wenn Alkohol angewendet wurde, oder aus einer Mischung von glucinsaurem und essigsaurem Natron, wenn Benzol als Vehikel diente.

Was das Glucosid angeht, so gewinnt man dieses, indem man die benzolische oder alkoholische Lösung zur Trockne bringt. Der Rückstand wird mit Wasser ausgezogen, wobei Acetosaliretin hinterbleibt; die wässerige Lösung wird darauf durch Bleiessig gefällt und der gut ausgewaschene Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt; man filtrirt und dampft im Vacuum ein. Es bleibt eine amorphe, gelbliche, spröde Masse, welche in Wasser und Alkohol löslich ist und durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure leicht in Glucose und Saliretin zersetzt wird.

Mit einer Mischung von Diacetosacharose, Saligeninnatrium und absolutem Alkohol, welche in offenem Gefäfs eine Stunde lang erhitzt, sonst wie oben behandelt wurde, erhält man in geringer Menge ein Glucosid und essigsaures Natron, in beträchtlicher Menge Acetosaliretin und glucinsaures Salz.

Das Glucosid gab bei der Analyse folgende Zahlen :

1. Substanz 0,361; Kohlensäure 0,843; Wasser 0,175.
2. Substanz 0,266; verbraucht 12 CC. Fehling'scher Kupferlösung, 10 CC. entsprechend 0,06 Grm. Zucker.
3. Substanz 0,275; verbraucht 12,5 CC. Kupferlösung, 10 CC. entsprechend 0,075 Grm. Zucker.

In 100 Theilen :

	1.	2.	3.
Kohlenstoff	63,68	—	—
Wasserstoff	5,4	—	—
Zucker	—	26	27,2.

Ich suche nicht eine Formel aus diesen Zahlen abzuleiten, eben so wenig aus anderen Analysen ähnlicher Producte; es

ist keineswegs bewiesen, dafs der so isolirte Körper eine wirklich einheitliche und bestimmte Verbindung vorstellt. Nur das ist mit Sicherheit daraus zu folgern, dafs unter den Bedingungen des Versuches sich ein Körper bildet, der in Glucose und Saliretin spaltbar ist.

Das Acetosaliretin mit Natron gekocht, wird in Saliretin und Natriumacetat gespalten.

Für 0,877 Grm. Substanz braucht es 3,3 CC. Normalnatron, was 16 pC. Acetyl entspricht; die Formel $C_{14}H_{11}(C_2H_3O)O_2$ (? d. R.) fordert 16,9 pC.

Es ist eine amorphe, gelbliche, spröde Masse, welche in kochendem Wasser schmilzt, in Wasser nicht löslich, in Alkohol, Aether, Benzol löslich. Man erhält es auch durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Saliretin.

Das glucinsaure Natrium, welches aus Diacetylsacharose erhalten wurde, bildet eine gelbe, amorphe, spröde Masse, wenn die Reaction sich in absolutem Alkohol vollzog. Es ist in kochendem absolutem Alkohol ein wenig löslich und scheidet sich daraus beim Erkalten in kleinen weifsen Krystallen ab. Weingeist von 86 pC. löst dasselbe in der Wärme etwas reichlicher, es scheidet sich aber dann als Syrup ab. Es ist sehr leicht löslich in Wasser und selbst zerfliefslich, von salzigem Geschmack, ohne alkalische Reaction.

Bei der Analyse gab es folgende Zahlen :

1. Substanz 0,5455; Kohlensäure 0,803; Wasser 0,2645.
2. Substanz 0,379; Natriumsulfat 0,091.

Diese Zahlen stimmen leidlich gut mit der Formel :

$C_{12}H_{19}NaO_{10}$.

	Berechnet	Gefunden 1.	Gefunden 2.
Kohlenstoff	41,6	40,0	—
Wasserstoff	5,49	5,49	—
Natrium	6,6	—	7,7.

Zur Darstellung der Säure wird die Lösung des Natriumsalzes mit basisch-essigsaurem Blei gefällt, von welchem ein

Ueberschufs zu vermeiden, da er den Niederschlag wieder auflösen würde. Dieser wird gewaschen und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die filtrirte Flüssigkeit dampft man im Vacuum ab. Man erhält einen Syrup von stark saurem Geschmack. Diese Säure steht der Glucinsäure nahe, man könnte sie Sacharinsäure nennen.

Aus diesen Resultaten ergiebt sich, dafs die hier angewendete Methode zur Synthese eines Saligeninglucosids wenig vortheilhaft ist. Ich suchte ihr einen etwas anderen Procefs zu substituiren, indem ich statt des Saligeninnatriums den Bleiniederschlag anwendete, welchen man mit Bleiessig erhält. Wird dieser Bleiniederschlag mit acetylirter Glucose oder Sacharose in Wasser erhitzt, so löst er sich allmälig. Die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff entbleit, concentrirt und durch Ausschütteln mit Aether von nicht gebundenem Saligenin befreit, enthält in ziemlich beträchtlicher Menge einen unkrystallisirbaren Stoff, der sich durch Säuren in Glucose und Saliretin spalten läfst.

Zur Beurtheilung des Werthes dieser synthetischen Methode suchte ich weitere Anhaltspunkte zu gewinnen, indem ich dieselbe auf einen anderen Fall anwendete, z. B. auf einen Farbstoff. Ich löste Rhamnetin, welches in kaltem Wasser vollkommen unlöslich ist und durch längeres Kochen von Rhamnegin (Glucosid und Farbstoff der persischen Gelbbeere) mit verdünnter Schwefelsäure erhalten wird, in verdünnter Kalilauge, indem ich die Lauge in solchem Verhältnifs anwendete, dafs ein Theil des Farbstoffes suspendirt blieb. Die Flüssigkeit wurde filtrirt und durch Bleizucker gefällt. Der Niederschlag, sorgfältig gewaschen, wurde mit einer Lösung von Diacetylsacharose in geschlossenem Gefäfs auf 140° erhitzt. Nach einiger Zeit findet man eine farblose Flüssigkeit, welche essigsaures Blei, regenerirte Glucose und den nicht zersetzten Rest der Acetoglucose enthält, und einen

gelben Absatz, der aus freiem Rhamnetin und der Bleiverbindung eines färbenden Glucosids besteht. Man begreift, dafs wenn durch doppelten Austausch ein solches Glucosid sich bilden konnte, dasselbe mit essigsaurem Blei in Berührung vollkommen niedergeschlagen werden mufste.

Der Absatz wurde mit heifsem Wasser gut ausgewaschen und in Wasser suspendirt mit Schwefelwasserstoff behandelt; man kocht, filtrirt und erhält so eine dunkelgelbe Flüssigkeit, welche beim Erkalten einige Flocken von Rhamnetin ausscheidet. Nach erneuter Filtration ist sie klar, stark gefärbt und hinterläfst beim Eindunsten im Wasserbad oder im Vacuum einen amorphen dunkelgelben, in Wasser leicht löslichen Rückstand, mittelst dessen gebeizte Zeuge sich in ganz ähnlichen Nüancen färben lassen, wie mit persischer Gelbbeere. Diese Substanz ist dem Rhamnegin in ihren Eigenschaften sehr ähnlich und spaltet sich wie dieses durch Kochen mit Säuren in Glucose und unlösliches Rhamnetin.

Aus meinen Versuchen geht hervor: die Synthese wahrhafter Glucoside, welche durch ihre Eigenschaften den natürlichen Glucosiden nahe stehen, vermittelst der Wechselzersetzung zwischen acetylirter Glucose und den Natrium- oder Bleisalzen verschiedener organischer Stoffe, ist möglich. Wahrscheinlich ist, dafs man durch passenden Wechsel der Versuchsbedingungen zu besser charakterisirten und krystallisirbaren Körpern gelangen wird, welche mit den Glucosiden, denen wir in den Pflanzen begegnen, identisch sind.

Durch analoge Wechselzersetzungen kann man phenylirte Derivate der Zuckerarten und des Mannits erhalten.

In einer weiteren Abhandlung werde ich die Verbindungen beschreiben, welche aus der Einwirkung des Essigsäureanhydrids auf Gerbsäure, Salicin, Amygdalin und die als mehratomige Alkohole fungirenden Farbstoffe hervorgehen.

Ueber die Entstehung und Eigenschaften der Monochlorcitramalsäure;

von *J. Gottlieb.*

(Vorgelegt in der Sitzung der k. Akad. der Wissensch. zu Wien am 13. Juli 1871.)

Schon seit geraumer Zeit beschäftigte ich mich gelegentlich mit einer chlorhaltigen Säure, welche unter verschiedenen Umständen durch die Einwirkung von Chlor auf Citraconsäurehydrat entsteht und die ich lange nicht im isolirten Zustande zu gewinnen vermochte, da bei allen von mir diefsfalls eingeschlagenen Methoden auch andere Producte entstehen, welche abzutrennen mir erst später gelang. Ich erkannte zunächst den innigeren Zusammenhang der fraglichen Säure mit der Citraconsäure nur aus dem Umstande, dafs die rohe Säure bei der Destillation krystallisirte Monochlorcitraconsäure in erheblicher Menge lieferte, welche völlig zu reinigen keinerlei Schwierigkeiten bot.

Das erste Verfahren, welches ich einschlug um die erwähnte Säure zu bereiten, bestand in der Behandlung einer auf nahezu 100° C. erwärmten Lösung von krystallisirter Citraconsäure in ziemlich concentrirter wässeriger Salzsäure mit in kleineren Portionen eingetragenem chlorsaurem Kalium. Nachdem die Einwirkung etwa 4 bis 5 Stunden stattgefunden, wurde im Wasserbade eingedampft und so lange erwärmt, bis der Geruch nach Salzsäure verschwunden war. Der Rückstand, welcher dann ein Gemenge von Chlorkalium mit einer gelblichen, klaren, zähflüssigen Masse bildete, wurde mit Aether extrahirt, welcher die Substanz beim Verdampfen mit den oben angegebenen Eigenschaften hinterliefs. Diese, sorgfältig durch anhaltendes Trocknen bei 100° C. vom Wasser befreit, liefs beim Erhitzen ziemlich reichlich Monochlorcitra-

consäure sublimiren, während zähe Substanzen einen braunen Rückstand bildeten.

Aehnliche Resultate wie die Behandlung mit Salzsäure und Kaliumchlorat ergab auch das mäfsige, anhaltende Erwärmen mit Königswasser.

Als bequemere nnd auch ausgiebigere Methode, das fragliche Product zu gewinnen, erwies sich mir aber zunächst die Einwirkung von freiem Chlor auf die Säurelösung, welche ich in grofsen Liebig'schen Kugelapparaten vornahm und stets so lange fortsetzte, bis die Flüssigkeit durch Chlor deutlich gefärbt war. Auch in diesem Falle war der Abdampfungsrückstand unkrystallinisch und überhaupt mit dem oben erwähnten, mittelst Salzsäure und chlorsaurem Kalium erhaltenen Resultate ganz übereinstimmend.

Es gelang mir bald, aus dem letzteren sowie aus dem mit freiem Chlor erzielten Producte reichlich eine Säure zu gewinnen, welche deutlich krystallisirt, wobei ich den bereits früher beobachteten Umstand berücksichtigte, dafs die mit dem Rohproducte erzeugten neutralen Salze der Alkalien und alkalischen Erden sich schon in sehr mäfsiger Wärme so zerlegen, dafs Chlormetalle entstehen. Wurden aber die wässerigen verdünnten Lösungen der rohen Säure mit essigsaurem Baryum oder Blei im Ueberschufs versetzt, so schieden sich reichlich die betreffenden Salze der nahezu reinen Säure als schwerlösliche Verbindungen ab, welche um so deutlicher krystallisirt auftraten, je verdünnter die angewendeten Lösungen waren. Aus diesen sorgfältig mit kaltem Wasser gewaschenen Salzen läfst sich das Hydrat der fraglichen Säure leicht herstellen, indem man dieselbe mit überschüssiger Salzsäure übergiefst, hierauf im Wasserbade bis zur Trockne und völligen Vertreibung der Salzsäure erwärmt und den gepulverten Rückstand wiederholt mit Aether extrahirt, welcher die Säure beim Abdestilliren zurückläfst. Es verdient übrigens erwähnt

zu werden, dafs die Behandlung des Baryumsalzes wegen der Beschaffenheit des zurückbleibenden Chlorbaryums weit angenehmer durchzuführen ist, als die Verarbeitung des Bleisalzes. Das Barytsalz läfst sich übrigens zur Bereitung der Säure auch mit gleichem Erfolge derart verwenden, dafs man es, getrocknet und gepulvert, mit 95procentigem Weingeist übergiefst, dann anhaltend Salzsäuregas einleitet, von dem abgeschiedenen Chlorbaryum abfiltrirt und die Flüssigkeit in mäfsiger Wärme eindampft. In allen Fällen enthält der krystallisirte Rückstand kleine Mengen einer gelben zähflüssigen Substanz, welche durch ein bis zweimaliges Umkrystallisiren aus Wasser vollständig beseitigt werden kann.

Die unten folgenden analytischen Daten, welche ich bei der Untersuchung der Säure und ihrer Salze erhielt, im Zusammenhang mit einigen Mittheilungen, welche Carius *) über die Eigenschaften und die Zerleglichkeit der Salze der von ihm durch gleichzeitige Einwirkung von Chlor und Quecksilberoxyd auf citraconsaures Bayum erhaltenen Monochlorcitramalsäure machte, liefsen eine Uebereinstimmung hinsichtlich der Zusammensetzung beider Säuren nicht verkennen; doch konnte ich Anfangs an die Identität beider nicht glauben, da Carius seine Säure als eine feste, farblose, unkrystallisirbare Substanz schildert, während ich die von mir bereitete Säure in der oben angedeuteten Weise in schönen grofsen Krystallen erhielt.

Die Bereitung der Säure von Carius nach dem (a. a. O.) angegebenen Verfahren stellte jedoch bald die völlige Identität beider Producte heraus. In der Voraussetzung, dafs auch nach der Methode von Carius sich nicht ganz unbedeutende Mengen von Nebenproducten bilden, welche das von ihm direct hergestellte schwerlösliche Baryumsalz mehr oder

*) Diese Annalen CXXVI, 205 u. f.

weniger verunreinigt und die daraus abgeschiedene Säure am Krystallisiren gehindert haben dürften, wendete ich citraconsaures Natrium statt der Baryumverbindung an. Aus der von dem überschüssigen Quecksilberoxyd und basischem Quecksilberchlorid abfiltrirten Lösung des rohen Natriumsalzes wurde, ohne zuvor das gelöste Quecksilber mittelst Schwefelwasserstoff auszufällen, durch essigsaures Baryum das oben erwähnte Baryumsalz mit allen seinen mir schon bekannten Eigenschaften abgeschieden. Die daraus in der oben angegebenen Weise dargestellte krystallisirte Säure stimmte in jeder Beziehung mit der von mir auf den früher erwähnten Wegen gewonnenen überein.

Der Umstand, dafs die Säure bei 100° C. zu einer sehr zähen, farblosen Masse zusammenschmilzt, welche beim Erkalten nicht krystallinisch, sondern zu einer glasigen Masse erstarrt, mag wohl am meisten dazu beigetragen haben, dafs Carius die Säure für unkrystallisirbar hielt.

Nach meinen früheren Beobachtungen über die Entstehung der Monochlorcitramalsäure lag nun die Vermuthung nahe, dafs dieselbe sich auch leicht bilden lasse, wenn man einfach Chlor auf citraconsaures Natrium wirken läfst, was der Versuch auch bestätigte, so dafs ich diesen Vorgang als die bequemste und ausgiebigste Methode bezeichnen mufs, um die Säure in beliebiger Menge herzustellen. Behufs weiterer Untersuchungen über Monochlorcitramalsäure bereitete ich mir dieselbe seither durch Einleiten von Chlor in die mäfsig verdünnte Lösung des Natriumsalzes, unter Anwendung der schon erwähnten grofsen Kugelapparate, bis die Flüssigkeit sich zu trüben beginnt, was von der nun eintretenden Bildung des schon von Carius (a. a. O., S. 205) erwähnten ölartigen Productes herrührt, über welches ich mir vorbehalte später zu berichten und vorläufig nur erwähne, dafs, sobald dieser Körper zu entstehen beginnt, keineswegs alle Citraconsäure

in Monochlorcitramalsäure umgewandelt ist, sondern neben dieser auch regelmäfsig andere Producte entstehen.

Diefs vorausgeschickt, lasse ich im Folgenden die analytischen Belege für die obigen Mittheilungen sowie eine Beschreibung der betreffenden Verbindungen folgen, wobei ich im Allgemeinen darauf hinweise, dafs ich zu jeder einzelnen Bestimmung Substanz von neuer, theilweise abgeänderter Darstellung benutzt und auch nicht unterlassen habe, bei den Baryum- und Bleisalzen durch Lösen derselben in heifser Essigsäure und Auskrystallisiren mich zu vergewissern, dafs nicht etwa Gemenge von mehreren Verbindungen vorliegen.

Monochlorcitramalsäure-Hydrat.

Die reine Lösung dieser Säure scheidet nach dem Abdampfen bis zur beginnenden Syrupconsistenz, zunächst in Folge der Abkühlung, später durch Verdunsten des Wassers, farblose glänzende Krystalle ab. Diese haben einen schwachen, angenehm obstartigen Geruch und ziehen an der Luft oberflächlich Feuchtigkeit an, wodurch der ursprüngliche Glanz ihrer Flächen beeinträchtigt wird, ohne dafs sie übrigens selbst nur Spuren einer Neiguug zu zerfliefsen verrathen würden. Dieser Umstand erschwert die Messung der Krystalle in so hohem Grade, dafs Herr J. Rumpf, Adjunct der mineralogischen Abtheilung des steierm. Landesmuseums, welcher so freundlich war, dieselbe zu versuchen, sich damit begnügen mufste, mir darüber folgende Mittheilung zu machen :

„Die Krystallform der Monochlorcitramalsäure ist mit ziemlicher Sicherheit als rhombische anzunehmen, obgleich nur an den wenigsten Krystallen ein solcher, sondern mono- oder triklinischer Charakter zum Ausdruck gelangt. Mit der Combination : $\infty P. \bar{P}\infty. \breve{P}\infty$, wozu ferner bei einigen noch $\infty\breve{P}\infty$ als ursprüngliche oder als ausgezeichnete Theilungsfläche kommt, sind alle beobachteten, unter sich völlig gleichen,

mehr oder weniger glatten Flächen angegeben. Darin ist entweder der säulen- oder tafelförmige Habitus mit entsprechendem Vorwalten der Flächen von ∞P vorhanden. Als Längsabgrenzung erscheinen entweder blofs die Flächen $\bar{P}\infty$, wobei häufig eine Fläche gegen die andere vorwaltet, oder es tritt auch $\check{P}\infty$ ein, und dann ist nur selten ein Gleichgewicht der Domenflächen, sondern fast immer die überwiegende Entwickelung einer derselben von den beiden Domen zu constatiren. Das schnelle Feuchtwerden der Krystalle an freier Luft hindert jede genauere Messung der Kanten. Annährend betragen die Prismenwinkel 109° und 71°; die oberste Kante von $\check{P}\infty$ mifst circa 99° und jene von $\bar{P}\infty$ 91°.“

An der Luft verflüchtigt sich die Säure, jedoch nur höchst langsam und träge; doch lasse ich vorläufig unentschieden, ob sie dabei, was den verdampften Antheil betrifft, Veränderungen erleidet oder nicht. Der Rückstand behält sicher seine ursprüngliche Zusammensetzung bei. Die Krystalle der Säure sind eigenthümlich zähe und lassen sich kaum zu einem feineren Pulver zerreiben. Sie enthalten kein Krystallwasser und lassen sich, gröblich gepulvert, über Schwefelsäure im Exsiccator sehr leicht und rasch vollständig von dem anhängenden Wasser befreien. Dafs die Säure bei 100° schon schmilzt und dann beim Erkalten unkrystallinisch erstarrt, wurde schon oben erwähnt. Sie verflüchtigt sich dabei in merklicher Menge und erleidet einen fortwährenden Gewichtsverlust.

Zur Feststellung der Identität der beschriebenen Säure mit der Monochlorcitramalsäure von Carius habe ich das Hydrat der Säure von verschiedener Bereitung auf seinen Chlorgehalt geprüft, und auch die in der oben erwähnten Weise, nach dem von Carius eingeschlagenen Verfahren erzeugte Säure einer vollständigen Analyse unterworfen.

1) Säure, durch Behandlung der Citraconsäure mit Chlor gewonnen und gröblich gepulvert, welche durch sechs Monate über Schwefelsäure im Exsiccator aufbewahrt war. Die Bestimmung des Chlors fand mittelst Kalk statt.

0,3395 Grm. gaben 0,2629 Chlorsilber und 0,0075 Silber.

2) Bereitet wie 1. Bei 100° C. getrocknet, wobei eine rasche Gewichtsabnahme stattfand und die Substanz schmolz (s. o.). Nachdem dabei selbst nach drei Wochen die Gewichtsabnahme nicht zum Stillstand kam, wurde der Rückstand, Behufs der Chlorbestimmung, mit absolut chlorfreiem kohlensaurem Kalium übersättigt, die Lösung nach Zusatz von etwas ganz reinem Kalisalpeter in einer geräumigen Platinschale zur Trockne gebracht und endlich vorsichtig geschmolzen. Hierauf versetzte ich die gelöste Schmelze zunächst mit Silbernitrat, dann mit überschüssiger Salpetersäure und verfuhr weiter in der gewöhnlichen Weise.

0,4936 Grm. gaben dabei 0,372 Chlorsilber und 0,0095 Silber.

3) Säure frisch wie 1 hergestellt und kurze Zeit über Schwefelsäure getrocknet. Chlorbestimmung nach dem bei 2 angegebenen Verfahren.

0,5638 Grm. lieferten 0,4352 Chlorsilber und 0,0036 Silber.

4) Nach Carius mittelst Quecksilberoxyd, citraconsaurem Natrium und Chlor bereitet. Ueber Schwefelsäure getrocknet.

Chlorbestimmung wie bei 2 und 3. 0,6279 Grm. lieferten 0,4827 Chlorsilber und 0,0053 Silber.

0,8112 Grm. gaben mit chromsaurem Blei im Sauerstoffstrome verbrannt 0,9724 Kohlensäure und 0,2925 Wasser.

In 100 Theilen wurden somit gefunden:

	1.	2.	3.	4.	Berechnet nach der Formel $C_5H_7ClO_5$
Kohlenstoff	—	—	—	32,69	32,87
Wasserstoff	—	—	—	4,00	3,84
Chlor	19,88	19,29	19,31	19,31	19,45
Sauerstoff	—	—	—	—	43,84
					100,00

Monochlorcitramalsaures Silber.

Die Bereitung dieses Salzes gelingt, trotz seiner grofsen Zerleglichkeit, durch Vermengen einer mäfsig concentrirten wässerigen Lösung des Säurehydrats mit essigsaurem Silber. Man läfst die Flüssigkeit an einem dunkeln Orte durch etwa 24 Stunden stehen und filtrirt das inzwischen abgeschiedene Salz rasch ab, da sich demselben später merkliche Quantitäten von Chlorsilber beimischen. Aus der Mutterlauge läfst sich, obwohl sie noch reichlich Säure und essigsaures Silber enthält, nur mehr mit viel Chlorsilber verunreinigtes Salz gewinnen. Das Silbersalz bildet kleine, weifse, dendritische Krystalle, welche gegen Licht wenig empfindlich sind, sich aber schon in mäfsiger Wärme unter Bildung von Chlorsilber vollständig zerlegen. Vor seiner Untersuchung wurde es im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

1) Das Salz war aus durch Einwirkung von Chlor auf Citraconsäurehydrat bereiteter Säure hergestellt.

0,304 Grm. gaben 0,2193 Chlorsilber.

2) Wie 1 dargestellt.

0,2448 Grm. lieferten 0,1782 Chlorsilber.

3) Wurde aus der nach der Methode von Carius u. s. w. bereiteten Säure dargestellt.

0,2974 Grm. gaben 0,2155 Chlorsilber.

Behufs der Bestimmung des Chlors wurde das Salz mit einer Lösung von reinem kohlensaurem Kalium anhaltend gekocht, wobei sämmtliches Chlor in Chlorkalium überging. Das erkaltete Gemenge lieferte nach Zusatz von Salpetersäure Chlorsilber, während sich in dem Filtrate weder Silber noch Chlor mehr nachweisen liefsen.

Es wurden so aus 0,5077 Grm. erhalten 0,1834 Chlorsilber und 0,0027 Silber.

100 Theile des Salzes enthielten somit :

	1.	2.	3.	Berechnet nach der Formel $C_5H_5Ag_3ClO_5$
Silber	54,29	54,78	54,53	54,60
Chlor	—	—	9,10	8,96.

Monochlorcitramalsaures Baryum.

Bezüglich der Eigenschaften dieses Salzes habe ich den Angaben von Carius wenig beizufügen. Man erhält es am Deutlichsten krystallisirt, wenn man verdünnte Lösungen des Hydrats mit essigsaurem Baryum versetzt, wonach die Ausscheidung des Salzes nach 1 bis 2 Stunden beginnt und binnen etwa 24 Stunden vollendet ist. Deutlich krystallisirt es übrigens auch, wenn man verdünnte Lösungen der Säure mit kohlensaurer Bittererde (weifser Magnesia) oder auch mit kohlensaurem Ammonium in der Kälte sättigt, und das Filtrat, nach Zusatz von wenig freier Essigsäure, mit Chlorbaryum versetzt. Wird das Salz in mäfsig concentrirter heifser Essigsäure gelöst, so erhält man beim langsamen Abkühlen der Lösung oder, falls viel Essigsäure angewendet wurde, auf vorsichtigen Zusatz von Weingeist gleichfalls deutlichere Krystalle, welche jedoch in allen Fällen immerhin noch klein sind, während das aus gesättigteren Lösungen gewonnene Salz als ein fein krystallinisches schweres Pulver auftritt. In allen Fällen enthält es Krystallwasser, und jeder Versuch, es in mäfsiger Wärme vollständig davon zu befreien, führte, unter Bildung von mehr oder weniger Chlorbaryum, zur Zersetzung des Salzes. Nach meinen Versuchen enthält das frisch bereitete, gerade lufttrocken gewordene Salz vier Mol. Wasser, von welchen es zwei bei längerem Aufbewahren an der Luft oder über Schwefelsäure, am schnellsten aber bei 30 bis 40° C. verliert, wie die folgenden analytischen Daten beweisen.

Lufttrockenes Baryumsalz mit $4(H_2O)$.

1) Bereitet mittelst durch Einwirkung von Salzsäure und chlorsaurem Kali auf Citraconsäure hergestellter krystallisirter

Säure, welche mit kohlensaurem Ammonium gesättigt und dann nach Zusatz von etwas Essigsäure mit essigsaurem Baryum behandelt wurde.

a) 0,7759 Grm. gaben 0,4641 schwefelsaures Baryum.

0,5923 Grm. gaben bei der mittelst Kalk durchgeführten Chlorbestimmung 0,2095 Chlorsilber und 0,0113 Silber.

b) 0,9031 Grm. gaben 0,5406 schwefelsaures Baryum.

2) Durch Fällung von mittelst Einwirkung von Chlor auf Citraconsäure bereiteter Monochlorcitramalsäure mit essigsaurem Baryum erhalten.

0,9645 Grm. gaben 0,5778 schwefelsaures Baryum.

3) Dargestellt aus mittelst Behandlung von Citraconsäure mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium gewonnener Säure durch Versetzen der Lösung mit essigsaurem Baryum.

1,3862 Grm. lieferten 0,8303 schwefelsaures Baryum.

4) Wie 2 bereitet.

0,9865 Grm. gaben 0,5892 schwefelsaures Baryum.

5) Gewonnen wie 2.

1,4255 Grm. lieferten 0,8539 schwefelsaures Baryum.

6) Dargestellt durch Sättigen der Säurelösung mit kohlensaurem Magnesium in der Kälte, Zusatz von wenig Essigsäure und Fällen mit Chlorbaryum aus sehr verdünnter Lösung. Besonders deutlich krystallisirt. Chlorbestimmung durch Behandlung mit Kalk.

0,5653 Grm. gaben 0,1898 Chlorsilber und 0,013 Silber.

100 Theile des Salzes enthielten danach:

	1. a)	1. b)	2.	3.	4.	5.	6.	Berechnet nach der Formel $C_5H_5BaClO_5+4(HO_2)$
Baryum	35,23	35,20	35,22	35,21	35,12	35,22		35,17
Chlor	9,38	—	—	—	—	—	9,08	9,12.

Barytsalz mit $2(H_2O)$.

1) Mit sehr verdünnter Lösung von essigsaurem Baryum aus mit Chlor gewonnener Säure bereitet und durch 8 Tage an der Luft bei 18° C. getrocknet.

1,2883 Grm. gaben mit Kalk geglüht u. s. w. 0,5116 Chlorsilber und 0,0042 Silber.

0,5728 Grm. gaben 0,3773 schwefelsaures Baryum.

2) Deutlich krystallinisches Salz wurde in reiner siedender Essigsäure gelöst und das erkaltete Filtrat mit Weingeist überschichtet, wonach sich in einigen Tagen besonders deutliche Krystalle abschieden. Diese wurden zwischen 30 bis 40° C. getrocknet.

0,5665 Grm. gaben 0,3731 schwefelsaures Baryum.

Behufs der Bestimmung des Chlors wurde das Salz durch etwa eine halbe Stunde mit Wasser im lebhaften Sieden erhalten, nach dem Erkalten mit Salpetersäure übersättigt und mit Silbernitrat versetzt.

0,6438 Grm. gaben bei dieser Behandlung 0,2432 Chlorsilber und 0,0062 Silber.

3) Durch Behandlung von Citraconsäure mit Chlor bereitete Monochlorcitramalsäure wurde in wässeriger Lösung in zwei gleiche Portionen getheilt und eine derselben mit Baryumhydrat sorgfältig neutralisirt. Nachdem bereits sich reichlich Baryumsalz abgeschieden hatte, wurde die zweite Säureportion zugesetzt, welche jedoch keine merkliche Verminderung des Salzes hervorrief, dessen Trocknen über Schwefelsäure im Exsiccator stattfand.

0,9485 Grm. gaben 0,6305 schwefelsaures Baryum.

100 Theile des Salzes enthielten demnach:

	1.	2.	3.	Berechnet nach der Formel $C_5H_5BaClO_5 + 2(H_2O)$
Baryum	38,73	38,72	38,93	38,76
Chlor	9,93	9,67	—	10,04

Monochlorcitramalsaures Blei.

Die Angabe von Carius, dafs dieses Salz ein amorphes leichtes Pulver vorstellt, welches bei seiner Darstellung durch Doppelzersetzung zunächst als ein voluminöser Niederschlag auftritt, kann ich nur für den Fall bestätigen, wenn bei seiner

Darstellung beide Salze in concentrirter Lösung angewendet werden. Aus verdünnten Lösungen von Kalium- oder Magnesiumsalz (welch' letzteres ich beim Eintrocknen seiner Lösung bei gewöhnlicher Temperatur nur als eine amorphe glasige Masse erhielt) scheidet essigsaures Blei die Verbindung in farblosen feinen nadelförmigen, zuweilen auch schuppigen Krystallen ab, welche viele Aehnlichkeit mit dem Baryumsalz zeigen und gleich letzterem deutlicher, aber stets sehr klein erhalten werden, wenn man verdünnte Lösungen der Säure mit Bleizucker versetzt.

Das Salz enthält, gleich dem Baryumsalze, frisch bereitet und eben lufttrocken geworden 4 Mol. Wasser von denen es bei längerem Verweilen an der Luft oder über Schwefelsäure auch bei nicht allzulangem Erwärmen auf 30 bis 40° C. die Hälfte verliert. Seine Zerleglichkeit beim Trocknen ist jedenfalls noch gröfser als jene des Baryumsalzes, so dafs es beim längeren Verweilen selbst in gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure im luftverdünnten Raume, in dem Mafse, als es die beiden letzten Molecule Wasser verliert, bereits sich unter Bildung von Chlorblei zu zerlegen beginnt.

Es ist mir daher auch nicht gelungen, das Bleisalz ohne dessen beginnende Zersetzung in völlig entwässertem Zustande zu erhalten; denn nachdem ich das Trocknen desselben im Vacuo über Schwefelsäure durch mehr als drei Monate bei einer Temperatur von durchschnittlich 18° C. fortgesetzt hatte, ohne dafs die zwar geringe, aber stetige Gewichtsverminderung zum Stillstand gekommen wäre, fand ich in dem Salze schon nach zwei Monaten Spuren, nach drei Monaten aber bereits ganz merkliche Quantitäten von Chlorblei. Die von Carius angeführte Analyse des entwässerten Salzes mufs sich demnach auf ein Product beziehen, bei welchem das Trocknen unter besonders günstigen Umständen (namentlich bei niedriger Temperatur) stattgefunden, möglicherweise auch unterbrochen

wurde, bevor die Gewichtsverminderung in der That vollständig aufgehört hatte.

Lufttrockenes Bleisalz mit $4(H_2\Theta)$.

1) Zur Bereitung des Salzes mit Säurelösung und essigsaurem Blei diente durch Behandlung von Citraconsäure mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium entstandene krystallisirte Säure, welche durch Zerlegung des Baryumsalzes mit Salzsäuregas unter Weingeist und Eindampfen des Filtrats im Wasserbade hergestellt worden war. (S. o.)

0,8363 Grm. gaben 0,5495 schwefelsaures Blei.

2) Wurde wie 1 aus durch Einwirkung von Chlor auf Citraconsäure gewonnener Säure hergestellt.

0,4072 Grm. lieferten 0,2692 schwefelsaures Blei.

3) Bereitet wie 2.

1,255 Grm. gaben 0,830 schwefelsaures Blei.

4) Mittelst sehr verdünnten Lösungen bereitet und Behufs der Chlorbestimmung mit Kalk geglüht.

0,5998 Grm. gaben 0,178 Chlorsilber und 0,01 Silber.

100 Theile des Salzes enthalten demnach :

	1.	2.	3.	4.	Berechnet nach der Formel $C_5H_5PbClO_5 + 4(H_2O)$
Blei	44,88	45,16	45,18	—	45,04
Chlor	—	—	—	7,89	7,73.

Bleisalz mit $2(H_2\Theta)$.

Zur Bereitung der folgenden Salze wurde ausschliefslich durch Einwirkung von Chlor auf Citraconsäure gewonnene Monochlorcitramalsäure verwendet.

1) Mittelst essigsaurem Blei hergestellt und durch 10 Tage bei 18° C. an der Luft getrocknet.

0,6737 Grm. gaben 0,4829 schwefelsaures Blei.

2) Mittelst sehr verdünntem essigsaurem Blei bereitet und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

0,893 Grm. gaben 0,283 schwefelsaures Blei.

0,5125 Grm. gaben 0,1724 Chlorsilber und 0,0072 Silber.

Diese Chlorbestimmung wurde durch Kochen des Salzes mit einer überschüssigen Lösung von kohlensaurem Kalium u. s. w. wie bei der gleichen Bestimmung im obigen Silbersalze 3 durchgeführt.

3) Wie 1 bereitet, in siedender Essigsäure gelöst, aus welcher es sich beim Erkalten in kleinen, theilweise zu Krusten vereinigten Krystallen abschied. Durch sechs Tage an der Luft getrocknet.

0,6332 Grm. lieferten 0,4533 schwefelsaures Blei.

4) Wie 1. Neue Darstellung, bei 30 bis 40° C. getrocknet.

0,2464 Grm. gaben 0,1762 schwefelsaures Blei.

5) Neue Darstellung wie 1, bei 30 bis 40° C. getrocknet.

0,1835 Grm. gaben 0,1312 schwefelsaures Blei.

0,4121 Grm. lieferten wie 2 behandelt 0,1266 Chlorsilber und 0,0094 Silber.

6) Monochlorcitramalsäure wurde in mäfsig verdünnter Lösung mit weifser Magnesia gesättigt und das Filtrat mit essigsaurer Bleilösung versetzt. Es entstand ein schwerer weifser Niederschlag von undeutlich krystallinischer Beschaffenheit, welcher zunächst mit verdünnter Essigsäure gewaschen wurde, um etwaige Spuren von basischem Bleisalz zu beseitigen. Von dem bei 30 bis 40° C. getrockneten Salze gaben 0,4237 Grm. 0,3035 schwefelsaures Blei.

100 Theile des Salzes enthalten demnach :

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	Berechnet nach der Formel $C_5H_5PbClO_5 + 2(H_2O)$
Blei	48,96	49,18	48,91	49,83	48,84	48,93	48,87
Chlor	—	8,78	—	—	8,33	—	8,38.

Aus den obigen Daten geht wohl die Identität meiner Säure mit Monochlorcitramalsäure entschieden hervor. Ich habe übrigens dafür noch einen weiteren Beleg in der Entstehung der Citramalsäure durch die Behandlung meiner kry-

stallisirten Säure mit Salzsäure und Zink aufgefunden, welche ich schon beobachtete, als ich noch an die Verschiedenheit meiner Säure und jener, welche Carius gewonnen hatte, glaubte. Meine diefsfälligen Versuche führten mich zur Herstellung eines Bleisalzes, auf welches die von Carius *) gegebene Beschreibung des citramalsauren Blei's vollständig pafste. Ich fand in dem bei 100° C. getrockneten Salze, wovon 0,509 Grm. 0,4363 schwefelsaures Blei lieferten, 58,56 pC. Blei, während die Formel $C_5H_6PbO_5$ 58,64 pC. verlangt. Das Salz, obwohl völlig unkrystallinisch, enthält dennoch im lufttrockenen Zustande, chemisch gebundenes Wasser; denn 1,6473 Grm. gaben bei 100° C. 0,1505 Wasser ab, was 9,16 pC. entspricht, während die Formel $C_5H_6PbO_5 + 2(H_2O)$ 9,25 pC. verlangt.

Die bisherigen Mittheilungen ergänze ich im Folgenden mit einigen vorläufigen Notizen, indem ich zunächst hervorhebe, dafs ich die bereits oben erwähnte Zerlegung der Monochlorcitramalsäure beim Sublimiren in Wasser und Monochlorcitraconsäure $C_5H_5ClO_4$ schon zweifellos nachgewiesen und damit die seiner Zeit diefsfalls von Carius ausgesprochene Vermuthung bestätigt habe.

Was aber die Zerlegung der Monochlorcitramalsäure in ihren neutralen Salzen durch Erwärmen mit Wasser anlangt, so ist die von Carius **) darüber gemachte Angabe entschieden unrichtig. Carius drückt das Resultat dieser Zerlegung durch das Schema $C_5H_5ClK_2O_5 + H_2O = KCl + C_5H_7KO_6$ aus. Die letztere Formel bezeichnet das saure citraweinsaure Kalium. Carius stellte übrigens nur das neutrale Baryumsalz dar und bereitete daraus die Säure und das Bleisalz ***).

---

*) Diese Annalen CXXIX, 163.

**) Daselbst CXXVI, 206.

***) Daselbst CXXIX, 165.

Er verwandelte das neutrale monochlorcitramalsaure Baryum in das citraweinsaure Salz, durch wiederholtes Eindampfen des ersteren mit Wasser und *überschüssigem Baryumhydrat* u. s. w. Dabei mufste er selbstverständlich übersehen, dafs sich während des noch so lange anhaltenden Erwärmens des Barymsalzes mit Wasser und bei noch so häufig wiederholtem Eindampfen zur Trockne, keinerlei deutlich saure Reaction der Flüssigkeit einstellt, was doch entschieden stattfinden müfste, wenn das obige Schema den Vorgang richtig wiedergeben würde. Beim Erwärmen von monochlorcitramalsaurem Baryum mit Wasser im Wasserbade beobachtet man schon, bevor die Flüssigkeit die Temperatur von 100° erreicht hat, eine ziemlich reichliche Entwickelung von Kohlensäure, die nun allerdings der Flüssigkeit eine sehr schwache saure Reaction ertheilt. Bei 100° ist das Entweichen von Kohlensäure nahezu heftig, und erhitzt man die Flüssigkeit zum Sieden, so findet lebhaftes Aufbrausen statt, so dafs man bei Anwendung gröfserer Mengen des Salzes vorsichtig erwärmen mufs, wenn man ein Ueberschäumen vermeiden will. Wird das Sieden in einer Retorte vorgenommen, so geht in die Vorlage Wasser über, welches keinerlei saure Reaction zeigt. Nach etwa einer halben Stunde wird die Flüssigkeit, welche bis dahin noch von unzersetzt gebliebenem Baryumsalz getrübt war, nshezu klar und dann ist auch alles Chlor der Säure als Chlorbaryum in der Lösung, welche absolut neutral erscheint. (Auf diesem Verhalten beruht auch die von mir mit den Salzen der Monochlorcitramalsäure nach obigen Mittheilungen ausgeführte Chlorbestimmung.)

Damit ist aber die Reaction noch nicht abgeschlossen, denn beim weiteren Erwärmen erfolgt dann noch die Abscheidung einer nicht unbeträchtlichen Menge von kohlensaurem Baryum.

Das Bleisalz verhält sich eben so. Auch hier beginnt, wenn auch minder heftig, bald die Entwickelung von Kohlensäure, und die Flüssigkeit nimmt nur eine sehr schwach saure Reaction an, welche eine Lösung von Chlorblei, das sich reichlich abscheidet, in völlig gleichem Grade darbietet. Eben mit der Untersuchung dieser Vorgänge beschäftigt, erwähne ich hier nur vorläufig, dafs ich bereits eine deutlich krystallisirende Säure als ein weiteres Product dieser Reaction aufgefunden habe. Wenn, was ich noch keineswegs in Abrede stellen will, sich bei dem von Carius eingeschlagenen Verfahren aus dem Baryumsalze Citraweinsäure gewinnen läfst, so kann doch ihre Entstehung bestimmt nicht so eintreten, dafs sämmtlicher Kohlenstoff der Monochlorcitramalsäure sich in dem Producte als Citraweinsäure findet. Ich behalte mir vor, binnen Kurzem ausführlicher über diese Reaction zu berichten.

Ueber die Nitrirung des Chloroforms;

von *Edmund J. Mills**).

Nach der gewöhnlichen Angabe **) ist die Nitrirung des Chloroforms bis jetzt ohne Erfolg versucht worden. Ich finde jedoch, dafs diese Aufgabe nicht gänzlich unlösbar ist.

16 Vol. Salpetersäurehydrat, welches reichlich Untersalpetersäure enthält, werden mit 7 Vol. Chloroform eingeschmolzen und während 120 Stunden bei 90 bis 100° erhitzt.

*) Aus Journal of the chemical Society, August 1871, vom Verfasser mitgetheilt.

**) Watt's Dictionary I, 920.

Zweckmäfsig giebt man den Digestionsröhren eine solche Lage, dafs sie mit der Horizontalen einen Winkel von etwa 30° bilden, da, wie es scheint, bei mehr horizontaler Lage alles etwa gebildete Nitroproduct zerstört wird, während bei aufrechter Stellung die Einwirkung aufserordentlich langsam vor sich geht. Nach beendigter Digestion erscheint das Volum des Chloroforms sehr viel gröfser als zuvor, wegen der verflüssigten Gase, namentlich Untersalpetersäure, die jetzt in ihm gelöst sind. Man öffnet die Röhren am besten mittelst einer Flamme und läfst sie 12 Stunden stehen. Ihr Inhalt wird dann in Wasser gegossen, mit Wasser gewaschen, danach über Chlorcalcium getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen.

Bei der Destillation geht zuerst viel Chloroform über, diesem folgt in sehr geringer Menge eine Flüssigkeit, deren Natur nicht zu verkennen ist. Sie hat den äufserst stechenden und höchst charakteristischen Geruch des Chlorpikrins, ist fast farblos und beträchtlich schwerer als Wasser; sie siedete bei 110°,5 in einem Apparat, in welchem Chlorpikrin aus Pikrinsäure den Siedepunkt 111°,6 zeigte (beide corrigirt); die Chlorbestimmung ergab:

Substanz	Chlorsilber	Chlor-pC.
0,3287	0,8714	65,54
0,2661	0,7063	65,52.

0,6955 Grm. Chlorsilber von der zweiten Bestimmung gaben 0,5239 Silber = 75,33 pC. (berechnet 75,28), dasselbe enthält also keine schätzbare Menge von Cyanür.

Eine andere Darstellung gab folgende Zahlen:

Substanz	Chlorsilber	Chlor-pC.
0,3245	0,8545	65,10.

(Der berechnete Procentgehalt des Chlorpikrins ist 64,74. Chloroform enthält 89,12 pC. Chlor; Dinitrodichlormethylen 40,57.)

0,2371 Grm. derselben Substanz gaben mit wässeriger Jodwasserstoffsäure *) (spec. Gewicht 1,527 bei 16°) eine 0,1424 Platin entsprechende Menge Ammoniak.

In 100 Theilen :

	gefunden	Chlorpikrin
Stickstoff	8,51	8,52.

Eine bei 108 bis 110°,6 (corrigirt) siedende Fraction ergab :

Substanz	Chlorsilber
0,2733	0,7334;

diefs entspricht einem Gehalt von 6,56 pC. Chloroform.

0,6049 Grm. derselben Substanz (0,5652 Chlorpikrin mithin) gaben 0,3334 Platin, entsprechend 8,35 pC. Stickstoff.

Die Chlorbestimmung und die Stickstoffbestimmung führten offenbar zu dem gleichen Resultat.

Die gasförmigen Producte der Einwirkung von rother Salpetersäure auf Chloroform, nacheinander durch Wasser, Silberlösung und Barytwasser geleitet, gaben die gewöhnlichen Reactionen auf freies Chlor und Kohlensäure, während das unzersetzte Chloroform, welches Chlorpikrin enthält, in Wasser gegossen unter lebhaftem Aufwallen reichlich Untersalpetersäure entwickelte.

Wird Chloroform mit Salpetersäure in der beschriebenen Weise, aber bei Abwesenheit von Untersalpetersäure erhitzt, so wird es sehr viel schwieriger angegriffen; ob sich dabei Chlorpikrin bildet, ist sehr zweifelhaft. Diese Beobachtung, dazu die Thatsache, dafs Untersalpetersäure viel leichter von Chloroform als von Salpetersäure gelöst wird, machen es wahrscheinlich, dafs die Untersalpetersäure das eigentliche Agens der Nitrirung ist.

Das einheitliche Radical NO_2 eines Nitrats, welches mit Jodwasserstoff Stickoxyd liefert, wird im Chlorpikrin mittelbar in eine andere Nitrogruppe umgesetzt, die mit Jodwasserstoff

*) Journal of the chem. Soc. XVII, 155.

Ammoniak erzeugt. Alkoholisches Kali andererseits verwandelt dieses NO_2 des Chlorpikrins in das Nitrit-NO_2. Wie der Versuch zeigt, veranlafst die Einwirkung eines sauren Körpers auf Chlorpikrin dessen Nitrogruppe zur Bildung eines Alkali's, während in Gegenwart eines alkalischen Stoffes die gleiche Nitrogruppe in Säure übergeht. Wiederum also ein Fall, aus dem hervorgeht, was schon bei früheren Gelegenheiten dargelegt wurde, dafs Isomerie sich nicht unabhängig erklären läfst, sondern von Umständen bedingt ist.

Ausgegeben am 4. November 1871.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CLX. Bandes zweites Heft.

Ueber Anthracenderivate;

von *C. Graebe* und *C. Liebermann.*

Als Ergänzung zu unserer ausführlichen Abhandlung über Anthracen *) stellen wir im Folgenden einige neue Beobachtungen zusammen, die wir bisher nur zum Theil in kürzerer Form in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft (1869, 698; 1870, 379 und 634; 1871, 108) veröffentlicht hatten.

I. Anthracencarbonsäure, $C_{14}H_9$, CO_2H.

Während es, wie Berthelot mittheilt, weder ihm noch verschiedenen anderen Chemikern gelungen ist, die Harnitzky'sche Synthese des Benzylchlorids aus Benzol und Chlorkohlenoxyd zu wiederholen und sich auch das Naphtalin **) eben so indifferent gegen diese Verbindung verhält, läfst sich aus Anthracen mit Hülfe derselben die Anthracencarbonsäure darstellen.

*) Diese Annalen Suppl.-Bd. VII, 257.

**) Es ist uns in Uebereinstimmung mit Berthelot's Angaben weder mit Benzol noch mit Naphtalin gelungen, durch Erhitzen mit flüssigem Chlorkohlenoxyd in zugeschmolzenen Röhren Benzoësäure oder Naphtoësäure zu erhalten.

Beim Erhitzen von Anthracen mit flüssigem Chlorkohlenoxyd in zugeschmolzenen Röhren auf 100° blieben beide Körper vollständig unverändert. Erst nachdem die Temperatur bis auf ungefähr 180° gesteigert worden war, hatte der Röhreninhalt ein verändertes Aussehen angenommen und traten beim Oeffnen der Röhre reichliche Mengen von Salzsäure auf. Zur Gewinnung des entstandenen Products wurden deshalb die Röhren während 10 bis 12 Stunden auf 180 bis 200° erwärmt. Die Temperatur höher zu steigern ist ungünstig, indem sich dann weniger Säurechlorid bildet und mehr Nebenproducte entstehen. Diese Beobachtung erklärt auch, warum Berthelot bei einer Wiederholung unserer Versuche keine Säure erhielt. Ob, wie aus den Angaben dieses Chemikers hervorzugehen scheint, bei 230° gar kein Säurechlorid mehr erhalten wird, haben wir nicht durch besondere Versuche controlirt.

Nachdem die Einwirkung des Chlorkohlenoxyds auf Anthracen beendet war, wurden die Röhren in eine Kältemischung gestellt und dann aufgeblasen. Es entwichen hierauf Ströme von Salzsäuregas, während das nicht verbrauchte Chlorkohlenoxyd zurückblieb. Um dieses wieder zu gewinnen wurde die Röhre mit einem U förmigen Glasrohr, welches in einer Kältemischung stand, verbunden und dann in warmes Wasser eingetaucht, so dafs das Chlorkohlenoxyd überdestillirte und sich in dem abgekühlten Gefäfs condensirte. Der Röhreninhalt, welcher aus gelben Krystallen und einer braunen harzigen Masse bestand, wurde mit verdünnter Sodalösung digerirt. Es blieben die braun gefärbten Substanzen ungelöst, während aus dem Filtrat sich auf Säurezusatz gelbe Flocken ausschieden. Durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser, was wegen der geringen Löslichkeit nur bei kleinen Mengen zweckmäfsig ist, oder bequemer aus Alkohol erhält man die Anthracencarbonsäure in Form hübscher Nadeln. Die Aus-

beute war im Verhältnifs zum angewandten Anthracen eine geringe.

0,1944 Grm. gaben 0,5735 CO_2 und 0,0819 H_2O.

Die Zahlen führen zur Formel der Anthracenmonocarbonsäure, $C_{14}H_9,CO_2H$.

	Berechnet		Gefunden
C_{15}	180	81,08	80,45
H_{10}	10	4,50	4,67
O_2	32	14,42	—
	222	100,00.	

Eigenschaften und Verhalten. — Wir erhielten die Anthracencarbonsäure in gelblich gefärbten Nadeln; vermuthlich rührt aber die Färbung nur von einer Beimengung her, welche der Säure sehr energisch anhaftet. Sie löst sich leicht in Aether, Alkohol und Eisessig, dagegen sehr wenig in Wasser; in heifsem reichlicher wie in kaltem. Beim Erwärmen schmilzt sie bei 206°, zersetzt sich aber dabei langsam in Anthracen und Kohlensäure. Man beobachtet daher bei der Schmelzpunktsbestimmung ein fortwährendes Entwickeln von Gasbläschen aus der geschmolzenen Masse. Dieses Zerfallen beginnt schon bei niederer Temperatur; beim Erwärmen der Anthracencarbonsäure in einem Reagensrohr welches in einem Oelbad stand, zeigten sich schon bei 150° Blättchen von Anthracen.

In derselben Weise zerlegt sich die Anthracencarbonsäure beim Erhitzen mit *Natronkalk*. Führt man den Versuch in einer Verbrennungsröhre aus, so setzen sich im vorderen kalt gehaltenen Theil derselben Blättchen ab, welche bei 210° schmelzen, die charakteristische Pikrinsäureverbindung liefern und auch in allen anderen Eigenschaften sich als Anthracen zu erkennen geben. Es unterliegt demnach keinem Zweifel, dafs die von uns erhaltene Säure ein Carboxylderivat des Anthracens ist.

Höchst eigenthümlich ist das Verhalten derselben gegen *Oxydationsmittel.* Löst man sie in Eisessig, fügt Chromsäure hinzu und erwärmt, so entweicht Kohlensäure und beim Erkalten scheiden sich lange gelbe Nadeln aus, die sich sofort als Anthrachinon zu erkennen geben. Um vollkommen sicher zu gehen, wurden dieselben der Analyse unterworfen, welche keinen Zweifel darüber läfst, dafs die Anthracencarbonsäure durch Oxydation im Anthrachinon übergeht.

0,1036 Grm. gaben 0,3054 CO_2 und 0,0381 H_2O.

	Berechnet für $C_{14}H_8O_2$	Gefunden
C	80,77	80,40
H	3,85	4,05.

Verdünnte Salpetersäure verwandelt gleichfalls die Anthracencarbonsäure beim Erwärmen in Anthrachinon, welches aber in diesem Fall mit Nitrokörpern verunreinigt ist.

Die Oxydation der Anthracencarbonsäure entspricht folgender Gleichung :

$$C_{14}H_9, CO_2H + 3\,O = C_{14}H_6(O_2)'' + CO_2 + H_2O.$$

Salze der Anthracencarbonsäure. — Basen und Carbonaten gegenüber verhält sich die Anthracencarbonsäure wie eine starke organische Säure. Wir haben nur das Silber- und Baryumsalz analysirt, da die Darstellung gröfserer Mengen dieser Säure sehr mühselig ist. Die angeführten Analysen beweisen aber zur Genüge, dafs trotz des Ueberschusses von Chlorkohlenoxyd nur eine Carboxylgruppe in das Anthracen eingetreten ist.

Das Silbersalz, $C_{14}H_9,CO_2Ag$, wurde durch Erwärmen von in Alkohol gelöster Säure mit frisch gefälltem Silbercarbonat, Verjagen des Alkohols und Lösen in Wasser gewonnen. Beim Eindampfen des Filtrats schied sich das in Wasser leicht lösliche Salz als gelbliches krystallinisches Pulver aus. Unter dem Mikroscop lassen sich Säulen erkennen.

0,0478 Grm. gaben 0,0154 Ag.

	Berechnet	Gefunden
Ag	32,8	32,2.

Das *Baryumsalz*, $(C_{14}H_9CO_3)_2Ba$, aus Baryumcarbonat und der freien Säure gewonnen, löst sich leicht in Wasser und zwar in kochendem kaum mehr wie in kaltem. Durch Eindampfen der Lösung schieden sich undeutlich ausgebildete, gelblich gefärbte Krystalle aus, die bei 160 bis 170° nichts an Gewicht verloren.

0,2004 Grm. lieferten 0,0692 $BaCO_3$.

	Berechnet	Gefunden
Ba	23,7	24,0.

II. Verhalten des Anthrachinons gegen verschiedene Reagentien.

1) *Einwirkung von Phosphorchlorid auf Anthrachinon.* — Das Verhalten der aus Anthracen durch Oxydation entstehenden Verbindung gegen Phosphorchlorid bestätigt von Neuem, dafs dieselbe zu der Gruppe der Chinone gehört. Die Reaction ist der bei dem Trichlorchinon und dem Bichlornaphtochinon beobachteten vollkommen analog. Es bildet sich entsprechend folgenden beiden Gleichungen Trichloranthracen, indem die beiden Sauerstoffatome des Anthrachinons gegen zwei Chloratome ausgetauscht werden und gleichzeitig das bei dieser Reaction frei werdende Chlor weiter stubstituirend einwirkt.

$$C_{14}H_8(O_2)'' + 2\,PCl_5 = C_{14}H_8Cl_2 + Cl_2 + 2\,POCl_3.$$
$$C_{14}H_8Cl_2 + Cl_2 = C_{14}H_7Cl_3 + ClH.$$

Diese Reaction tritt hier aber nicht so glatt auf wie bei den Chinonen des Benzols und Naphtalins, indem ein Theil des Phosphorchlorids Chlor abgiebt, welches substituirend wirkt. Dem Trichloranthracen sind deshalb, wie die Analysen zeigen, höher gechlorte Producte beigemengt. Wir verfuhren bei diesen Versuchen genau so, wie der Eine von uns früher beim Chloranil. Anthrachinon wurde mit zwei Moleculen Phosphor-

chlorid und einer Beimengung von Phosphoroxychlorid mehrere Stunden in einer zugeschmolzenen Röhre auf 190 bis 200° erwärmt. Die Röhre zeigte beim Oeffnen starken Druck und es entwickelte sich Salzsäure in reichlicher Menge. Der Inhalt derselben wurde mit Wasser behandelt und das Unlösliche aus Alkohol umkrystallisirt. Es wurden gelbe Nadeln erhalten, die sich unzersetzt sublimiren liefsen und durch wässerige oder alkoholische Kalilauge sich nicht veränderten. Dieselben lösen sich schwer in Alkohol und Aether, aber leicht in Benzol. Die Analyse zeigt, dafs dem Trichloranthracen noch eine chlorreichere Verbindung beigemengt ist.

0,2650 Grm. gaben 0,1022 AgCl.

0,1431 Grm. gaben 0,3047 CO_2 und 0,0332 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C_{14}	59,59	58,07
H_7	2,48	2,50
Cl_3	37,93	38,75
	100,00.	

Bei zwei anderen Versuchen ergaben die Analysen Zahlen, die sich den für Tetrachloranthracen berechneten sehr nähern.

0,2365 Grm. gaben 0,4699 CO_2 und 0,0451 H_2O.

0,4475 Grm. gaben 0,2623 AgCl.

0,1750 Grm. gaben 0,3012 AgCl.

	Berechnet für $C_{14}H_7Cl_3$	Berechnet für $C_{14}H_6Cl_4$	Gefunden	
C	59,6	53,2	54,3	—
H	2,5	1,9	2,1	—
Cl	37,9	44,9	44,1	42,6.

Es zeigt sich beim Anthrachinon demnach eine ähnliche Erscheinung wie beim Chrysochinon, aus dem der Eine von uns durch Phosphorchlorid Decachlorchrysen erhielt.

2) *Ueberführung des Anthrachinons in Anthrahydrochinon.* — In unserer ersten Abhandlung theilten wir mit, dafs das Anthrachinon wie die gechlorten Naphtochinone durch schweflige Säure nicht reducirt wird, dafs es aber auch mit

Jodwasserstoffsäure nicht gelingt aus demselben Bioxyanthracen zu erhalten, indem bei niederer Temperatur keine Reduction eintritt, bei höherer Temperatur das Anthrachinon oder vermuthlich das als Zwischenproduct auftretende Anthrahydrochinon sich in Anthracen verwandelt. Wir haben nun in einem Gemenge von Zinkstaub und Kalilauge oder Natronlauge ein geeignetes Mittel gefunden, um Anthrachinon in die entsprechende Hydroverbindung überzuführen. Uebergiefst man ein Gemenge von Zinkstaub und Anthrachinon mit verdünnter Natronlauge, so färbt sich die Flüssigkeit schon in der Kälte roth und das Anthrachinon geht in Lösung *). Schneller zeigt sich diese Erscheinung bei gelindem Erwärmen. Giefst man die alkalische Flüssigkeit, nachdem sich das Anthrachinon gelöst hat, in eine Säure, so werden gelbe Flocken gefällt, die frisch niedergeschlagen sich in Natronlauge zum gröfsten Theil wieder auflösen, sich aber, wenn sie einige Zeit mit der Luft in Berührung bleiben, in Anthrachinon zurück verwandeln. Auch die alkalische, von dem Zinkstaub getrennte Flüssigkeit entfärbt sich beim Stehen an der Luft bald, und es scheidet sich Anthrachinon aus, welches zum Theil in Nadeln anschiefst.

Um bei dieser leichten Veränderlichkeit des aus Anthrachinon entstehenden Reductionsproducts dasselbe rein zu erhalten, verfuhren wir in folgender Weise. In einem Glaskolben wurde gut gepulvertes Anthrachinon mit verdünnter Natronlauge erwärmt und dann Zinkstaub zugefügt. Nach wenigen Minuten ist das Anthrachinon gelöst. Man giefst dann die Flüssigkeit durch ein grofses Faltenfilter in eine dreihalsige Flasche, welche so viel Salzsäure enthält, dafs diese auch nach

*) Böttcher hat diese Beobachtung gleichzeitig mit uns gemacht (Jahresber. des phys. Vereins zu Frankfurt 1869, 1870), ohne aber eine Erklärung für dieselbe zu geben.

Zusatz der ganzen Flüssigkeit noch im Ueberschufs vorhanden ist. Durch die Woulff'sche Flasche streicht während der Filtration ein starker Kohlensäurestrom. Den in der Flasche ausgeschiedenen Niederschlag läfst man sich zu Boden setzen, fügt an Stelle des Trichters ein heberartiges Rohr ein und drückt mittelst der Kohlensäure die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit aus dem Gefäfs. Zum Auswaschen, welches durch Decantation in der Flasche selbst ausgeführt wird, benutzt man Wasser, durch welches zum Entfernen der absorbirten Luft Kohlensäure geleitet war. Den vollkommen ausgewaschenen Niederschlag rührt man auf und drückt ihn mittelst des Kohlensäurestroms durch den Heber auf einen Warmwassertrichter, der mit einer durchbohrten Glasplatte möglichst gut verschlossen und mit Kohlensäure angefüllt ist. Die Verbindung wird über Schwefelsäure im luftleeren Raum oder in einem mit Kohlensäure gefüllten Exsiccator vollständig getrocknet. Sie ist alsdann weniger veränderlich wie im feuchten Zustand, doch verwandelt sich auch die trockene Substanz beim Liegen an der Luft nach und nach in Anthrachinon.

0,2068 Grm. gaben 0,6069 CO_2 und 0,0939 H_2O.

	Berechnet für $C_{14}H_{10}O_2$	Gefunden
C	80,00	80,03
H	4,76	5,02.

Aus der Analyse geht hervor, dafs das Anthrachinon bei der Reduction Wasserstoff aufgenommen und sich in Bioxyanthracen verwandelt hat. Es läfst sich aber aus derselben nicht mit Sicherheit entscheiden, ob dem Anthrahydrochinon (Bioxyanthracen) $C_{14}H_8(OH)_2$ nicht noch eine den Chinhydronen entsprechende Verbindung beigemengt ist, da die Zahlen, welche sich für Anthrachinhydron, $C_{14}H_8(OH).O-O.C_{14}H_8(OH)$, (C = 80,38 und H = 4,30) berechnen, nicht viel von den obigen abweichen.

Die rothe Farbe, mit der sich das Reductionsproduct in Alkalien löst, spricht für die Gegenwart eines Chinhydrons. Versuche, diese Frage durch Behandeln des Reductionsproducts mit Chloracetyl zu entscheiden, haben bisher zu keinem definitiven Resultat geführt.

3) *Verhalten des Anthrachinons gegen Kalihydrat.* — Abweichend von der Angabe in unserer ersten Abhandlung haben wir inzwischen gefunden, dafs Anthrachinon bei hinreichend hohem Erhitzen mit Kalihydrat verändert wird, wie diefs auch Wartha *) beobachtet hat. Doch weichen unsere Ergebnisse nicht unerheblich von denen dieses Chemikers ab. Obwohl wir den Versuch öfters wiederholten, gelang es uns nicht, die Bildung von Alizarin beim Schmelzen von Anthrachinon mit Kalihydrat zu constatiren, und es müssen daher ganz besondere Umstände nöthig sein, damit diese von Wartha beschriebene Reaction eintritt.

Erwärmt man Anthrachinon mit Kalihydrat und etwas Wasser, so färbt sich bei ungefähr 250° die Masse alizarinviolett, während vorher häufig eine grüne Färbung zu beobachten ist; verdünnt man aber mit Wasser, so verschwindet die Farbe wieder. Da sie sich nun besonders leicht bei Gegenwart reducirender Substanzen bildet und beim Verdünnen mit Wasser und Stehen an der Luft wieder verschwindet; so scheint es uns am Wahrscheinlichsten, dafs sie von Anthrachinhydron oder einer ähnlichen Verbindung herrührt. Diese Reduction ist vermuthlich von gleichzeitiger Oxydation eines andern Theils des Anthrachinons begleitet. Welche Producte hierbei entstehen, ob unter gewissen Bedingungen hierbei geringe Mengen Alizarin sich bilden, haben wir nicht feststellen können; dagegen haben wir gefunden, dafs bei weiterem Er-

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1870, 545.

hitzen die Reaction wesentlich in anderer Weise verläuft, indem Anthrachinon Benzoësäure liefert. Läfst man die Einwirkung längere Zeit bei 250° andauern, verdünnt mit Wasser und übersättigt mit einer Säure, so scheidet sich ein weifser voluminöser Niederschlag von Benzoësäure aus, deren Natur durch ihre charakteristischen Eigenschaften vollkommen sicher gestellt wurde. Die Menge der entstehenden Benzoësäure ist im Vergleich zum zersetzten Anthrachinon so bedeutend, dafs sehr wahrscheinlich das Anthrachinon zwei Molecule benzoësaures Kali liefert, wozu die Aufnahme der Elemente zweier Molecule Kalihydrat nöthig ist.

$$C_{14}H_8O_2 + 2KHO = 2C_7H_5KO_2.$$

Durch die Reaction ist es demnach möglich das Anthracen in ähnlicher Weise zu spalten, wie es sich synthetisch aus Benzylchlorid oder Toluol bildet.

III. Anthrachinonsulfosäuren.

Wie wir zuerst in Gemeinschaft mit Caro *) fanden, wird Anthrachinon beim Erwärmen mit Schwefelsäure über 200° in Sulfosäuren verwandelt, welche beim Schmelzen mit Kalihydrat Alizarin liefern. Bei der analytischen Untersuchung der entstehenden Säuren hat sich nun gezeigt, dafs sich hierbei je nach den Umständen Monosulfosäure oder Bisulfosäure bildet. Verfährt man so wie Caro und wir in unserem englischen Patent beschrieben haben, dafs 1 Th. Anthrachinon mit 3 Th. concentrirter Schwefelsäure auf ungefähr 260° erhitzt wird, bis alles Anthrachinon sich in Sulfosäuren verwandelt hat, aus einer herausgenommenen Probe auf Wasserzusatz sich also kein Anthrachinon mehr ausscheidet, so erhält man Gemenge beider Sulfosäuren. Je nachdem man

*) Ber. d. deut. chem. Ges. 1870, 379. Perkin hat zwei Tage nach uns ein Patentgesuch auf dieselbe Methode eingereicht.

länger oder kürzer erwärmt und die Temperatur mehr oder weniger steigert, überwiegt die eine oder die andere. Ob bei dieser Reaction verschiedene isomere Monosulfosäuren oder Bisulfosäuren sich bilden, haben wir bisher nicht verfolgt, indem die Trennung der Säuren eine sehr schwierige ist. Wir können daher für den Augenblick die Einwirkung zwischen Schwefelsäure und Anthrachinon nur in ihren allgemeinsten Zügen angeben, hoffen aber, dafs es durch die Entwickelung der Alizarinindustrie möglich werden wird, später auch die Frage nach dem Auftreten isomerer Verbindungen zu beantworten.

Die Bedingungen, unter denen sich im Kleinen nur die Monosulfosäure oder die Bisulfosäure bildet, genau festzustellen ist sehr schwierig. Wir erhielten überwiegend die erste bei Anwendung von 2 bis 3 Th. Schwefelsäure und Erhitzen auf 250 bis 260°. Selbst bei länger fortgesetztem Erwärmen war alsdann nur wenig Bisulfosäure entstanden. Zur Gewinnung der zweiten wurden 4 bis 5 Th. Schwefelsäure angewendet, und nachdem aus einer Probe sich auf Wasserzusatz kein Anthrachinon mehr ausschied, die Masse noch einige Zeit auf 270 bis 280° erwärmt. In beiden Fällen erstarrt nach vollendeter Einwirkung das Gemisch beim Erkalten, indem die entstandenen Sulfosäuren in Schwefelsäure wenig löslich sind. Es bedarf alsdann einer ziemlich grofsen Menge Wasser und eines längeren Digerirens, um Alles zu lösen. Zweckmäfsig ist es daher, das noch nicht vollkommen erkaltete Gemenge vorsichtig in Wasser zu giefsen. Die Calcium-, Baryum- und Bleisalze lassen sich aus dieser Lösung dann nach den bekannten Methoden gewinnen. Die Baryumsalze sind wegen ihrer geringen Löslichkeit in Wasser nur bei Darstellung kleiner Mengen geeignet, um die Säuren zu isoliren; bei gröfseren Quantitäten ist es am Besten, die Kalk-

salze zur Trennung von der überschüssigen Schwefelsäure zu benutzen.

Anthrachinonmonosulfosäure, $C_{14}H_7(O_2)SO_3H$.

Die freie Säure enthält man aus dem Baryum- oder Bleisalz durch genaues Ausfällen mit Schwefelsäure und Eindampfen der Lösung. Bei hinreichender Concentration scheidet sie sich in Form gelber Blättchen aus. Enthält die Lösung etwas Schwefelsäure, so schadet diefs nicht, da die Gegenwart von Mineralsäuren ihre Löslichkeit in Wasser vermindert. Sie ist in heifsem Wasser zerfliefslich, löst sich aber weniger doch immerhin sehr leicht in kaltem Wasser. In Alkohol ist sie leicht löslich, aber nicht in Aether. Aus der ganz concentrirten wässerigen Lösung läfst sie sich durch Zusatz von etwas Schwefelsäure oder Salzsäure ausfällen. Ihre Salze sind in Wasser ziemlich schwer löslich, diefs gilt besonders von der Baryumverbindung.

Das Baryumsalz, $[C_{14}H_7(O_2)SO_3]_2Ba + H_2O$, bildet undeutlich ausgebildete gelbe Krystalle, die unter dem Mikroscop sich als Tafeln erkennen lassen. In kaltem Wasser löst es sich sehr wenig, reichlicher, aber immerhin wenig in kochendem. Durch einen Zusatz von Salzsäure wird die Löslichkeit noch mehr verringert.

0,6956 Grm. verloren bei 150° 0,0320 H_2O.

0,6532 Grm. des bei 150° getrockneten Salzes gaben 0,3122 $BaSO_4$

0,3993 Grm. des bei 150° getrockneten Salzes gaben 0,6854 CO_2 und 0,0840 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	47,25	46,80
H	1,96	2,33
Ba	19,28	19,13
H_2O	4,8	4,6.

Aufserdem wurden wiederholt Salze analysirt, deren Baryumgehalt 20 bis 21 pC. ergab, und nur durch oft wieder-

holtes Umkrystallisiren war es gelungen, das Salz frei von beigemengtem anthrachinonbisulfosaurem Baryum zu erhalten.

Das Calciumsalz, $[C_{14}H_7(O_2)SO_3]Ca$, ist in Wasser viel löslicher wie das Baryumsalz; in heifsem nicht sehr viel reichlicher wie in kaltem. Man erhält es in undeutlich ausgebildeten gelben Krystallen. Die Analysen ergaben etwas zu viel Calcium, da die Monosulfosäure nicht frei von Bisulfosäure war; wir führen daher die Zahlen hier nicht an.

Das Natriumsalz, $C_{14}H_7(O_2)SO_3Na$, aus dem Barytsalz durch Natriumcarbonat erhalten, bildet gleichfalls schlecht ausgebildete gelbe Krystalle, die sich in Wasser mit gelbrother Farbe lösen. In heifsem Wasser ist es sehr reichlich, in kaltem ziemlich schwer löslich.

0,5130 Grm. gaben 0,1171 Na_2SO_4.

	Berechnet	Gefunden
Na	7,1	7,4.

Verhalten der Anthrachinonmonosulfosäure gegen Kalihydrat. — Erhitzt man das Kalium- oder Natriumsalz der Anthrachinonmonosulfosäure mit Aetzkali oder Aetznatron und etwas Wasser, so geht die Anfangs rothe Farbe nach und nach in eine violette über. Die wässerige Lösung besitzt, wenn man hinreichend hoch und lang erhitzt hat, die charakteristische Farbe des alizarinsauren Kali's und Säuren fällen aus derselben Alizarin. Erwärmt man nicht so hoch und wendet man wenig Kalihydrat an oder setzt man indifferente Salze zu, so erhält man eine mehr rothe, als violette Lösung, aus welcher Säuren das unten beschriebene Oxyanthrachinon ausscheiden. Es läfst sich bei einiger Vorsicht beobachten, dafs beim Schmelzen der Anthrachinonmonosulfosäure zwei Reactionen sich folgen. Zuerst entsteht die dieser Sulfosäure entsprechende Hydroxylverbindung, das Monooxyanthrachinon, und dieses liefert erst durch die oxydirende Einwirkung von Kalihydrat das Bioxyanthrachinon (Alizarin). Scharf lassen

sich aber beide Reactionen nicht auseinander halten. Folgende Gleichungen entsprechen dem beschriebenen Vorgang:

$$C_{14}H_7(O_2)SO_3K + 2KOH = C_{14}H_7(O_2)OK + K_2SO_3 + H_2O.$$

Oxyanthrachinon-Kali.

$$C_{14}H_7(O_2)OK + KOH = C_{14}H_6(O_2)(OK)_2 + H_2.$$

Alizarin-Kali.

Freier Wasserstoff scheint hierbei, soweit wir es beobachten konnten, nicht aufzutreten. Vermuthlich wirkt derselbe reducirend auf Alizarin und das so entstehende Hydroalizarin wird dann durch den Sauerstoff der Luft entweder in der Schmelze selbst oder beim Lösen zu Alizarin oxydirt.

Anthrachinonbisulfosäure, $C_{14}H_6(O_2)(SO_3H)_2$.

Sie wird aus ihrem Baryumsalz wie die vorher beschriebene Monosulfosäure erhalten und scheidet sich beim Eindampfen der wässerigen Lösung in gelben Krystallen aus, die aber in Wasser löslicher sind wie die Anthrachinonmonosulfosäure. In Schwefelsäure löst sie sich wenig und deshalb erstarrt bei der Darstellung der Anthrachinonbisulfosäure das erhitzte Gemenge von Anthrachinon und Schwefelsäure beim Erkalten. Auch die Salze der Bisulfosäure sind löslicher wie die der Monosulfosäure. Das Barytsalz gehört zu den schwer löslichsten, weshalb es, auch abgesehen von dem Kostenpunkt, zweckmäfsiger ist, das Kalksalz zum Trennen der Sulfosäure von der überschüssigen Schwefelsäure zu benutzen. Die Salze sind in festem Zustand hellgelb. Die wässerigen Lösungen der Salze sind gelbroth, und zwar ist bei den Alkaliverbindungen die Farbe röther als bei den Salzen der anderen Metalle.

Das Baryumsalz, $C_{14}H_6(O_2)(SO_3)_2Ba$, wird aus Wasser in undeutlich ausgebildeten, gelb gefärbten Krystallen erhalten. Es löst sich wenig in kaltem, mehr in heifsem Wasser.

0,2200 Grm. des bei 150° getrockneten Salzes gaben 0,2710 CO_2 und 0,0302 H_2O.

0,3868 Grm. des bei 150° getrockneten Salzes gaben 0,1992 $BaSO_4$.
0,3540 Grm. des bei 150° getrockneten Salzes gaben 0,1600 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden	
C	33,40	33,60	—
H	1,21	1,53	—
Ba	27,23	27,18	26,70.

Das Bleisalz, $C_{14}H_6(O_2)(SO_3)_2Pb$, liefert wie das Barytsalz schlecht ausgebildete gelbe Krystalle, löst sich wenig in kaltem, reichlicher in heifsem Wasser.

0,4103 Grm. bei 150° getrocknet lieferten 0,2159 $PbSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Pb	36,1	36,0.

Verhalten der Anthrachinonbisulfosäure gegen Kalihydrat. Die Anthrachinonbisulfosäure liefert beim Erhitzen mit Kalihydrat oder Natronhydrat Alizarin; aber auch hier läfst sich ein Zwischenglied beobachten und zwar mit viel gröfserer Leichtigkeit wie bei der Monosulfosäure. Zuerst wird der eine Schwefelsäurerest gegen Hydroxyl ausgetauscht und es entsteht das Kaliumsalz einer Oxyanthrachinonsulfosäure.

$$C_{14}H_6(O_2)(SO_3K)_2 + 2KOH = C_{14}H_6(O_2)\begin{cases}OK\\SO_3K\end{cases} + K_2SO_3 + H_2O.$$

Bei etwas höherer Temperatur tritt dann auch der zweite Schwefelsäurerest aus und die Schmelze enthält Alizarin-Kali.

$$C_{14}H_6(O_2)\begin{cases}OK\\OS_2K\end{cases} + 2KOH = C_{14}H_6(O_2)(OK)_2 + K_2SO_3 + H_2O.$$

Dieser succesive Austausch der Schwefelsäurereste gegen Hydroxyl ist an der Farbenänderung der Masse sehr schön zu beobachten. Beim allmäligen Erhitzen von anthrachinonbisulfosaurem Kali mit Aetzkali und etwas Wasser geht die ursprünglich rothe Farbe der Schmelze nach und nach in eine dunkelblaue über. Diese rührt von dem Kaliumsalz der Oxyanthrachinonsulfosäure her. Je mehr nun aus dieser sich Alizarin bildet, um so mehr verwandelt sich die blaue Farbe in eine tief violette. Man beobachtet diefs am Besten, wenn man von Zeit zu Zeit Proben herausnimmt und auf einem

Porcellanteller mit etwas Wasser übergiefst. Fügt man dann zu denselben etwas verdünnte Schwefelsäure, so findet man ferner, dafs in dem ersten Stadium, so lange sich die Masse mit blauer Farbe löst, schon schweflige Säure frei wird, aber noch kein Niederschlag entsteht. Ist aber die Einwirkung des Alkali's fortgeschritten und hat sich die blaue Farbe in die violette verwandelt, so scheiden sich beim Ansäuern gelbrothe Flocken von Alizarin aus, während gleichzeitig die Entwickelung von schwefliger Säure eine noch reichlichere wird. Dieser Vorgang wird nach den oben gegebenen Zersetzungsgleichungen leicht verständlich sein, wenn wir hier noch anführen, dafs die Oxyanthrachinonsulfosäure in Wasser leicht löslich ist. Ob beim Schmelzen die Masse neben Alizarin noch wesentliche Mengen dieses Zwischenproducts enthält, läfst sich auf folgende Art erkennen. Man übersättigt eine Probe mit Schwefelsäure oder Salzsäure und schüttelt mit Aether. Dieser löst das Alizarin auf, während die Oxyanthrachinonsulfosäure in der wässerigen Lösung zurückbleibt. Trennt man beide Flüssigkeiten, so läfst sich durch Uebersättigen der wässerigen mit Alkali an der Farbe erkennen, ob noch viel unzersetzte Sulfosäure vorhanden ist.

Die Oxyanthrachinonsulfosäure werden wir weiter unten beschreiben; über das Alizarin führen wir hier nur an, dafs wir bei der Veröffentlichung unserer ersten Abhandlung das Alizarin aus den Sulfosäuren mit dem Alizarin aus Bibromanthrachinon und dem natürlichen schon verglichen hatten und keinen Unterschied zwischen denselben fanden. Auch ist eine der damals mitgetheilten Analysen mit dem nach der hier beschriebenen Methode erhaltenen Alizarin ausgeführt. Es bezieht sich diefs aber nur auf durch Sublimation gereinigtes Material. In dem direct gefällten Alizarin kommen aufser dem unten beschriebenen Oxyanthrachinon häufig noch andere gefärbte Beimengungen vor, die die Färbung der alkalischen Lösung

sowie der auf gebeizter Baumwolle hervorgerufenen Farben modificiren. Ueber die Natur derselben können wir aber bis jetzt nichts angeben.

Beim Schmelzen der Anthrachinonsulfosäuren mit Alkali tritt neben der angeführten Hauptreaction immer in geringer Menge ein Austausch der Schwefelsäurereste gegen Wasserstoff auf und aus der Masse sublimirt in Folge dessen Anthrachinon.

Diese Rückbildung von Anthrachinon aus den Sulfosäuren erklärt auch befriedigend, wie Benzoësäure, die wir in geringer Menge in einigen Proben von künstlichem Alizarin fanden, entstanden ist. Das schmelzende Kalihydrat hatte das Anthrachinon, wie oben angegeben, in Benzoësäure zerlegt.

Der Austausch der Schwefelsäurereste gegen Wasserstoff läfst sich in reichlichem Mafse bewirken, wenn man die Anthrachinonsulfosäuren mit Kalkhydrat statt mit Aetzkali erwärmt. Aus der erhitzten Masse sublimirt alsdann das Anthrachinon in grofser Menge.

Bildung der Anthrachinonbisulfosäure aus Bibrom- und Bichloranthracen. — Beim Erwärmen von Bibrom- und Bichloranthracen *) mit concentrirter Schwefelsäure entsteht, wie wir im vergangenen Jahre mittheilten, Anthrachinonbisulfosäure, indem gleichzeitig die Schwefelsäure die Bildung der Sulfosäure und den Austausch der Brom- oder Chloratome gegen Sauerstoff bewirkt. Dafs hierbei chlor- und bromhaltige Zwischenproducte auftreten, war uns nicht entgangen, wir hatten aber damals das eingehendere Studium dieser Reaction verschoben. Da sie inzwischen von Perkin,

*) Wir benutzen diese Gelegenheit um ein Versehen in Bezug auf das *Bichloranthracen* anzugeben. Dasselbe krystallisirt nicht in Blättchen, wie in unserer ersten Abhandlung steht, sondern wird durch Krystallisation wie durch Sublimation in langen glänzenden gelben Nadeln erhalten, die bei 209° schmelzen.

der dieselbe ziemlich gleichzeitig mit uns aufgefunden hatte, zum Gegenstand eines eingehenderen Studiums *) gemacht wurde, so war für uns eine genauere Untersuchung unnöthig und beschränken wir uns hier auf Mittheilung unserer ursprünglichen Beobachtungen. Beim Behandeln von Bibromanthracen und Bichloranthracen mit rauchender Schwefelsäure bilden sich schon in der Kälte Sulfosäuren, von denen Perkin festgestellt hat, dafs sie die Zusammensetzung der Bibromanthracenbisulfosäure $C_{14}H_6Br_2(SO_3H)_2$ und $C_{14}H_6Cl_2(SO_3H)_2$ haben; diese verwandeln sich dann beim Erwärmen unter dem oxydirenden Einflufs der Schwefelsäure in Anthrachinonbisulfosäure, indem, wie wir es früher angaben, die Chloratome als Salzsäure, das Brom aber in freiem Zustand entweicht. Die von uns in unserer kurzen Mittheilung in den Berichten der deutschen chem. Gesellschaft gegebenen Bildungsgleichungen für die Anthrachinonbisulfosäure sind deshalb am Richtigsten in je zwei zu zerlegen.

Für das Bichloranthracen erhält man :

$$C_{14}H_6Cl_2 + 2SO_4H_2 = C_{14}H_6Cl_2(SO_3H)_2 + 2H_2O.$$

$$C_{14}H_6Cl_2(SO_3H)_2 + SO_4H_2 = C_{14}H_6(O_2)(SO_3H)_2 + SO_2 + 2ClH.$$

Dem Bibromanthracen dagegen entsprechen die Gleichungen :

$$C_{14}H_6Br_2 + 2SO_4H_2 = C_{14}H_6Br_2(SO_3H)_2 + 2H_2O.$$

$$C_{14}H_6Br_2(SO_3H_2) + 2SO_4H_2 = C_{14}H_6(O_2)(SO_3H)_2 + 2SO_2 + 2Br + 2H_2O$$

Dafs hier in beiden Fällen Anthrachinonbisulfosäure entsteht, haben wir durch die Analysen der Baryumsalze controlirt. Es wurden 26,9 und 27,1 pC. Ba gefunden; die Rechnung verlangt 27,2 pC. Die Salze waren frei von Chlor und Brom. Ferner wurden die aus beiden Anthracenderivaten erhaltenen Sulfosäuren durch Schmelzen mit Kalihydrat in Alizarin verwandelt. Unsere Versuche stimmen demnach vollkommen mit den Angaben von Perkin überein, der noch aufserdem

*) Diese Annalen CLVIII, 319.

beobachtet hat, dafs auch andere Oxydationsmittel die Bichlor- und die Bibromanthracenbisulfosäure in Anthrachinonbisulfosäure überführen. Es läfst sich demnach der von uns bei den Chlor- und Bromsubstitutionsproducten des Anthracens beobachtete Austausch der Chlor- und Bromatome gegen die Chinonsauerstoffatome auch bei den substituirten Sulfosäuren ausführen. Bemerkenswerth ist, dafs die Schwefelsäure selbst diese Oxydation bewirken kann.

Oxyanthrachinonsulfosäure, $C_{14}H_6(O_2)''(OH)(SO_3H)$.

Die Bildung des Kalisalzes dieser Säure wurde schon bei der Anthrachinonbisulfosäure angeführt. Um sie darzustellen wurde in folgender Weise verfahren. Das Erhitzen der Anthrachinonbisulfosäure mit Kalihydrat wurde so weit geführt, dafs die blaue Farbe anfing in die violette überzugehen und schon etwas Alizarin entstanden war, dann wurde in Wasser gelöst, mit Salzsäure übersättigt und das Filtrat mit Chlorbaryum versetzt. War die Lösung nicht zu verdünnt und war sie stark salzsauer, so schied sich direct ein gelbes Barytsalz aus; trat dieser gelbe Niederschlag nicht auf, so wurde die Lösung durch Eindampfen concentrirt. Das so gewonnene Salz wurde wiederholt aus Wasser umkrystallisirt. Man erhält es aber auf diese Weise nur dann rein, wenn die Schmelze keine erheblichen Mengen von Anthrachinonbisulfosäure mehr enthält, da sie sich von dieser schwer trennen läfst, wie wir wiederholt durch Analysen der Salze constatirten.

Aus dem Barytsalz wurde die Oxyanthrachinonsulfosäure durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und durch Eindampfen der Lösung in gelben Krystallen erhalten, die sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether lösen. Sie bildet zwei Reihen von Salzen. Löst man sie in Kalihydrat, so wird sowohl das Wasserstoffatom des Schwefelsäurerestes, wie dasjenige des Hydroxyls durch Kalium ersetzt und es entsteht

die mit blauer Farbe in Wasser lösliche Verbindung $C_{14}H_6(O_2)\overset{OK}{SO_3K}$; fügt man Salzsäure hinzu so wird die Lösung gelbroth, indem sich das saure Salz $C_{14}H_6(O_2)\overset{OH}{SO_3K}$ bildet. Bei Gegenwart von sehr viel Salzsäure nimmt die Flüssigkeit eine gelbe Farbe an

Versetzt man die Lösung der freien Säure oder des mit Salzsäure übersättigten Kalisalzes mit Chlorbaryum, so erhält man das oben erwähnte saure *Baryumsalz*, $[C_{14}H_6(O_2)(OH)SO_3]_2Ba$. Dasselbe löst sich ziemlich leicht in kochendem Wasser, weniger in kaltem und in noch geringerer Menge in verdünnter Salzsäure. Die Lösung in reinem Wasser ist gelbroth, färbt sich aber auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure gelb.

0,2101 Grm. bei 150° getrocknet gaben 0,3451 CO_2 + 0,0340 H_2O.
0,4203 Grm. bei 150° getrocknet gaben 0,1222 $BaCO_3$.

	Berechnet	Gefunden
C	45,2	44,8
H	1,9	1,8
Ba	18,4	18,9.

Fügt man zu der wässerigen Lösung dieses Salzes Barytwasser, so wird eine in Wasser unlösliche blaue Verbindung gefällt, deren Analyse zur Formel $C_{14}H_6(O_2)\left.\begin{matrix}O\\SO_3\end{matrix}\right\}Ba$ führt.

0,3025 Grm. (bei 150° getrocknet) gaben 0,1423 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Ba	31,5	31,2.

Durch Salzsäure wird derselben wieder die Hälfte des Baryums entzogen und es bildet sich das vorher beschriebene Salz.

In Bezug auf das Verhalten der Oxyanthrachinonsulfosäure wurde schon oben angeführt, dafs sie durch Schmelzen mit Kalihydrat in Alizarin verwandelt wird.

IV. Oxyanthrachinon, $C_{14}H_7(O_2)''OH$.

Diese Verbindung wurde zuerst von Glaser und Caro als Nebenproduct bei der Alizarinfabrikation beobachtet und uns freundlich zur Untersuchung übersandt. Die Analysen derselben zeigen, dafs sie ein Atom Sauerstoff weniger enthält als Alizarin und das unten beschriebene Verhalten so wie ihre Entstehungsweise lassen keinen Zweifel darüber, dafs sie als monohydroxylirtes Anthrachinon anzusehen ist. Wie schon oben angeführt bildet sie sich beim Schmelzen der Anthrachinonmonosulfosäure mit Kalihydrat als directes Product dieser Reaction und geht erst bei weiterer Einwirkung des Alkali's in Alizarin über. Da nun die zur Fabrikation des Alizarins verwandten Sulfosäuren wohl ausnahmslos Anthrachinonmonosulfosäure enthalten, und da leicht beim Schmelzen ein Theil des entstandenen Oxyanthrachinons der weiteren Einwirkung des Kalihydrats entgeht, so erklärt sich das Vorkommen desselben in dem künstlichen Alizarin sehr einfach. Nicht unmöglich ist es, dafs sich das Oxyanthrachinon unter gewissen Bedingungen auch aus der Anthrachinonbisulfosäure bildet. Da diese, wie schon angeführt, durch die Einwirkung des Alkali's in geringer Menge neben Alizarin Anthrachinon liefert, so kann in Folge einer ähnlichen Reaction aus der Anthrachinonbisulfosäure auch Anthrachinonmonosulfosäure entstehen, welche dann in Oxyanthrachinon übergeht.

Oxyanthrachinon bildet sich auch aus Monobromanthrachinon beim Schmelzen mit Kalihydrat, wenn man, wie wir es bei einer Wiederholung dieses Versuches thaten, die Reaction bei möglichst niederer Temperatur ausführt. Läfst man aber das Alkali zu lange einwirken, so erhält man in Uebereinstimmung mit unserer früheren Angabe Alizarin.

Bei diesen beiden Darstellungen sowohl aus der Anthrachinonmonosulfosäure wie aus dem Monobromanthrachinon ist

das entstandene Oxyanthrachinon immer mit Alizarin gemengt, von dem man es durch Ueberführen in das Baryt-, Blei- oder Kalksalz trennen kann. Man kocht das Gemenge beider Substanzen mit den Carbonaten dieser Metalle. Es bilden sich die entsprechenden, in Wasser, besonders in kaltem, fast unlöslichen Lacke des Alizarins und die in Wasser löslichen Salze des Oxyanthrachinons. Aus dem Filtrat scheidet sich auf Säurezusatz ein gelber voluminöser Niederschlag aus, der aus mikroscopischen Nadeln besteht. Um das Oxyanthrachinon ganz sicher frei von Alizarin zu haben, wiederholt man zweckmäfsig die Operation noch einmal und unterwirft dann die gefällte Substanz der Sublimation oder krystallisirt sie aus Alkohol.

0,2134 Grm. gaben 0,5825 CO_2 und 0,0705 H_2O.
0,2022 Grm. gaben 0,5530 CO_2 und 0,0698 H_2O.

	Berechnet		Gefunden	
C_{14}	168	75,0	74,5	74,6
H_8	8	3,6	3,6	3,8
O_3	48	21,4	—	—
	224	100,0.		

Durch Sublimation erhält man das Oxyanthrachinon in schönen citrongelben Blättchen, aus Alkohol und Aether in feinen gelben Nadeln. Es löst sich kaum in kaltem, wenig in heifsem Wasser, aber ziemlich leicht in Alkohol und Aether. Gegen Basen und Carbonate verhält es sich wie das Alizarin, besitzt aber, wie aus der Analyse des Barytsalzes hervorgeht, nur ein durch Metalle vertretbares Wasserstoffatom. Die Alkalisalze lösen sich in Wasser mit röthlich-gelber Farbe, die Baryum- und Bleiverbindung mit gelber. Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht eine braunrothe Lösung, aus der Wasser das Oxyanthrachinon wieder fällt. Gebeizte Baumwolle läfst sich mit demselben nicht färben.

Für das Verhalten des Oxyanthrachinons ist der schon angeführte Uebergang desselben in Alizarin charakteristisch.

Ferner haben wir constatirt, dafs es durch Erhitzen mit Zinkstaub Anthracen liefert.

Baryumsalz, $[C_{14}H_7(O_2)O]_2Ba + H_2O$, scheidet sich aus der heifs gesättigten wässerigen Lösung in mikroscopischen gelben Nadeln aus. Es löst sich nicht sehr reichlich in Wasser, in heifsem mehr wie in kaltem. In Alkohol ist es unlöslich.

0,3025 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 130° 0,008 H_2O und gaben 0,1174 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Ba	23,49	23,42
H_2O	2,99	2,64.

Kurze Zeit nachdem der Eine von uns einige der hier mitgetheilten Resultate veröffentlicht hatte, las Schunck in der Manchester Phil. Society *) einen Aufsatz über einen von ihm entdeckten Begleiter des künstlichen Alizarins, den er Anthraflavinsäure nennt. Derselbe stimmt bis auf geringe Abweichungen in seinen Eigenschaften mit dem Oxyanthrachinon überein. Schunck beobachtete wie wir die Umwandlung desselben in Alizarin und die Reduction zu Anthracen. Die einzige Verschiedenheit ist die Farbe der Alkalisalze. Unser Präparat lieferte mit Alkalien röthlich-gelbe Lösungen, während Schunck anführt, dafs alle Salze sich mit gelber Farbe lösen. Wir glauben nicht, dafs dieser Abweichung ein grofser Werth beizulegen ist, da sehr leicht eine geringe Beimengung einer anderen Substanz diese Verschiedenheit der Färbung hervorrufen kann, alle anderen Eigenschaften aber und vor Allem das Verhalten (die Umwandlung in Alizarin, die Reduction zu Anthracen) wie die Bildung aus Anthrachinonsulfosäuren vollkommen übereinstimmen. Schunck führt noch besonders an, dafs Perkin das ihm übersandte Material aus ganz reinem Anthracen erhalten habe. Wie Schunck zu den Zahlen kommt, die ihn die Formel $C_{15}H_{10}O_4$ aufstellen lassen, können wir

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1871, 359.

nicht beurtheilen; doch glauben wir, dieselbe als unter allen Umständen unrichtig erklären zu dürfen, da eine Verbindung, deren Beziehungen zu Anthracen, Anthrachinon und Alizarin durch ihre Bildung und ihr Verhalten unzweifelhaft sind, nicht 15 Atome Kohlenstoff enthalten kann.

Das Vorkommen des Oxyanthrachinons in künstlichem Alizarin bewirkt, dafs dieses sich häufig in Alkalien mit einer Farbe löst, die röther wie die des reinen Alizarins ist. Es hatte uns diefs früher auf die Vermuthung gebracht, dafs bei der Darstellung des künstlichen Alizarins sich zuweilen Purpurin bilde; doch haben wir eben so wenig wie Perkin diesen Farbstoff bisher in den von uns untersuchten Producten entdecken können.

Einige käufliche Krappextracte haben wir auf einen Gehalt an Oxyanthrachinon geprüft, ohne es in denselben aufzufinden. Da nun das Oxyanthrachinon ein gut charakterisirter Körper ist und die Krappfarbstoffe wiederholt und gründlich untersucht wurden, so scheint uns das Oxyanthrachinon keinen Bestandtheil derselben zu bilden.

V. Verhalten der Alizarinsulfosäure gegen Kalihydrat.

In der Hoffnung, auch das Purpurin synthetisch darstellen zu können, haben wir Alizarin mit rauchender Schwefelsäure erwärmt, bis eine Probe auf Zusatz von Wasser keine Ausscheidung von Alizarin mehr liefert. Es wird dann beim Verdünnen mit Wasser eine gelbe Lösung erhalten, aus der die Hydroxyde oder Carbonate von Blei, Calcium oder Baryum die Sulfosäure als rothviolette, in Wasser unlösliche Niederschläge fällen. Es wurde deshalb vorsichtig so viel Barytwasser zugefügt, dafs nur die überschüssige Schwefelsäure als Sulfat sich niederschlug, während die Alizarinsulfosäure in Lösung blieb. Mit Kalihydrat liefert sie eine kirschrothe Flüssigkeit. Schmilzt man sie mit demselben, was sehr vor-

sichtig geschehen mufs, da sonst leicht Ueberschmelzung eintritt, so erhält man eine violette Masse. Diese in Wasser gelöst und mit Salzsäure übersättigt liefert einen Niederschlag, der alle Eigenschaften des Alizarins hat und in dem wir kein Purpurin auffinden konnten. Es sind also hier die Schwefelsäurereste gegen Wasserstoff ausgetauscht worden. Welche Sulfosäure des Alizarins wir bei diesen Versuchen in Händen hatten, haben wir nicht genauer verfolgt.

Ueber einige Stickstoffverbindungen des Anthrachinons;

von *Rud. Böttger* und *Theodor Petersen.*

Wir sind in den letzten Jahren mit einer sehr bedeutenden Anzahl stickstoffhaltiger Derivate der aromatischen Kohlenwasserstoffe Benzol und Naphtalin bekannt geworden, weniger wurde bislang in dieser Richtung die Anthracengruppe bearbeitet, von welcher eine dem hohen Kohlenstoffgehalt entsprechende Mannigfaltigkeit der Stickstoffverbindungen erwartet werden konnte. Einige derselben sollen auf den folgenden Blättern behandelt werden, weitere Mittheilungen behalten wir uns vor.

1. *α Dinitroanthrachinon*, $C_{14}H_6(NO_2)_2O_2$.

Das Anthrachinon widersteht den Oxydationsmitteln äufserst energisch; so ist es bis jetzt nicht gelungen, durch Behandlung des Anthrachinons mit selbst concentrirter Salpetersäure ein nitrirtes Derivat zu erhalten, was bei der grofsen Stabilität dieses Körpers, wie die Graebe-Liebermann'sche Auf-

fassung so deutlich macht, ganz erklärlich erscheint. Dahingegen ist schon seit einiger Zeit ein Dinitroanthrachinon gekannt, welches beim Behandeln von Anthracen mit Salpetersäure neben Anthrachinon entsteht. Anderson hatte es zuerst unrein unter Händen, Fritzsche im reinen Zustande und bezeichnete dasselbe wegen seiner Eigenschaft, mit vielen Kohlenwasserstoffen charakteristische, häufig in schönen violetten Tafeln zu erhaltende Verbindungen einzugehen, als „Reactif."

Ein anderes dinitrirtes Anthrachinon entsteht leicht, wenn Anthrachinon mit concentrirter Salpeterschwefelsäure oder aber die beim Erwärmen des Anthrachinons mit concentrirter Schwefelsäure erhaltene Anthrachinondisulfosäure mit Salpetersäure behandelt wird. Es wiederholt sich hier die neuerdings mehrfach beobachtete Reaction, dafs die Schwefelsäuregruppe durch Salpetersäure eliminirt und durch NO_2 ersetzt wird :

$$-HSO_3 + NHO_3 = -NO_2 + H_2SO_4.$$

Auch diesen Körper hat Fritzsche *) schon beobachtet, ohne ihn indessen näher untersucht zu haben; der Eine von uns **) beschäftigte sich später mit demselben, und neuerdings führen ihn Graebe und Liebermann ***) als Isobinitroanthrachinon auf. Analysen sind bis jetzt nicht bekannt geworden, die unsrigen ergaben Folgendes :

1. Angewandt 0,3082 Grm. : CO_2 0,6463; H_2O 0,0640.
2. Angewandt 0,3915 Grm. : 32,9 CC. feuchtes N bei 10° und 751 MM. Druck.

---

*) Journal für praktische Chemie CVI, 287.

**) Jahresbericht des physikalischen Vereins zu Frankfurt a. M. 1868/69, 78; und Journal für praktische Chemie CX, 130. Hier wurde dessen Zusammensetzung zuerst angegeben.

***) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft III, 1870, 905.

	Berechnet		Gefunden 1.	Gefunden 2.
C_{14}	168	56,38	56,89	—
H_6	6	2,01	2,36	—
N_2	28	9,40	—	9,90
O_6	96	32,21	—	—
	298	100,00.		

Der Theorie nach sind nicht weniger als 16 isomere Dinitroanthrachinone möglich. Der vorliegende Körper lieferte mehrmals, mehrere von uns untersuchte Derivate desselben leichter, mit schmelzendem Aetzkali Alizarin. Wir nennen ihn kurz α Dinitroanthrachinon und bezeichnen die disubstituirten Anthrachinone in der Alizarinstellung ebenfalls mit α, wie der Eine von uns bereits an anderem Orte *) zu thun Gelegenheit nahm.

Zur Darstellung unserer Verbindung wird reines Anthrachinon in einem Uebermafs von englischer Schwefelsäure und concentrirter Salpetersäure (1,50) — wir wandten gleiche Mafstheile beider Säuren und von diesem Gemenge beiläufig 16 Theile auf 1 Theil Anthrachinon an — unter Erwärmen aufgelöst. Die Verbindung bildet sich leicht, zur vollständigen Ueberführung mag eine Zeit lang bis zum Aufkochen erwärmt werden.

Die braungelbe Flüssigkeit wird in eine gröfsere Menge Wasser geschüttet, wobei der Nitrokörper in hellgelben Flocken sich ausscheidet, ohne Beimischung von Anthrachinon, wenn mit gehöriger Aufmerksamkeit verfahren wurde.

Das α Dinitroanthrachinon ist beinahe unlöslich in Wasser, kaum löslich in Aether, sehr schwer in Weingeist und Benzol, etwas mehr in Chloroform und aus letzteren Lösungsmitteln in kleinen körnigen, blafsgelben, mikroscopischen Kryställchen zu erhalten. Die gefällten Flocken stellen nach dem Trock-

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft IV, 1871, 303.

nen ein leichtes blafsgelbes Pulver dar, welches einigermafsen lichtempfänglich ist. Beim Erhitzen bräunt sich die Verbindung, backt bei etwa 252° zusammen und sublimirt in höherer Temperatur in kleinen gelben bis bräunlichen, gewöhnlich etwas matten nadelförmigen Krystallen, wobei aber ein beträchtlicher Theil unter Verkohlung zersetzt wird; bei raschem Erhitzen in der Flamme brennt sie unter Abscheidung von nicht übermäfsig viel Kohle ziemlich ruhig ab.

Sowohl die aus Lösungsmitteln als auch die durch Sublimation erhaltenen gröfseren Krystalle erscheinen unter dem Mikroscop als monokline Prismen mit domatischen Endflächen, häufig etwas umgebogen, auch sägeförmig an einander gereiht, kreuzförmig oder zu schwalbenschwanzförmigen Zwillingen verwachsen.

Dieses dinitrirte Anthrachinon verändert sich nicht mit concentrirter Aetzkalilösung, beim Schmelzen mit Aetzkali wird aber unter theilweiser Verkohlung eine braune, nicht näher untersuchte huminartige Substanz, daneben gewöhnlich eine kleine Menge Alizarin gebildet. Dabei entwickelt sich nicht allzu viel Ammoniak, sowie ein Gas, welches einen glimmenden Spahn zu lebhafterem Erglühen veranlafst.

2. *α Diamidoanthrachinon,* $C_{14}H_6(NH_2)_2O_2$.

Dafs der soeben besprochene Nitrokörper mit Zink und Salzsäure eine rothe Lösung liefert, führt bereits Fritzsche*) an. Die Reduction der beiden Nitrogruppen des α Dinitroanthrachinons zu Amidogruppen geht in der That leicht von Statten mit Hülfe geeigneter Reductionsmittel. Man kann sich zu dem Ende des Zinns und der Salzsäure bedienen, besser einer alkalischen Auflösung von Zinnoxydul (erhalten durch Eintragen von fein pulverisirtem Zinnchlorür unter starkem

*) Journal für praktische Chemie CVI, 288.

Umrühren in ziemlich concentrirte Aetzkali- oder Aetznatronflüssigkeit bis zur eintretenden stärkeren Fällung von Zinnoxydulhydrat und darauffolgende Filtration), oder aber vermittelst einer wässerigen Auflösung von krystallisirtem Natriumsulfhydrat, dem wir in vielen ähnlichen Fällen den Vorzug vor dem Schwefelammonium geben.

Uebergiefst man das α Dinitroanthrachinon in einer Porcellanschale mit einer hinreichenden Menge von Zinnoxydulkali- oder Natriumsulfhydratlösung und erwärmt bis zum Sieden, so wird zuerst eine tief smaragdgrüne, dann blaugrüne Flüssigkeit erzeugt, aus welcher sich bald lebhaft zinnoberrothe Flocken ausscheiden. Man unterhält das Sieden noch eine Zeit lang, läfst erkalten, filtrirt und süfst mit kaltem Wasser aus. Die voluminösen Flocken nehmen bei dem Aussüfsen allmälig Pulvergestalt an und schrumpfen beim Trocknen zu einer mehr blättrigen Masse noch stärker zusammen. Dieser Körper ist α Diamidoanthrachinon.

Dasselbe ist leicht und ohne starke Verkohlung sublimirbar. Nachdem es nämlich zu einer dunkelkirschrothen, nach dem Erkalten einen grünlichen Oberflächenreflex zeigenden Flüssigkeit geschmolzen, sublimiren prachtvoll granatrothe, feine, oft federartig vereinigte flache Nadeln mit grünlichem Flächenschein, welche sich unter dem Mikroscop als lange rechtwinkelige, wahrscheinlich rhombische Krystalle (die beiden verticalen Pinakoïde mit der Endfläche) darstellen. Sie schmelzen bei beiläufig 236°, sublimiren aber schon unter dieser Temperatur.

Bei der Analyse wurden die folgenden Werthe gefunden.

1. Angewandt 0,4125 Grm. (Pulver) : CO_2 1,0610; H_2O 0,1651.
2. Angewandt 0,2822 Grm. (Pulver) : CO_2 0,7304; H_2O 0,1162.
3. Angewandt 0,3222 Grm. (Krystalle) : CO_2 0,8490; H_2O 0,1278.
4. Angewandt 0,2848 Grm. (Pulver) : $(NH_4)_2PtCl_6$ 0,5223 und Pt 0,2316.

5. Angewandt 0,3420 Grm. (Krystalle) : $(NH_4)_2PtCl_6$ 0,6205 und Pt 0,2785.

	Berechnet		Gefunden				
			1.	2.	3.	4.	5.
C_{14}	168	70,59	70,15	70,58	71,86	—	—
H_{10}	10	4,20	4,44	4,58	4,42	—	—
N_2	28	11,76	—	—	—	11,36	11,50
O_2	32	13,45	—	—	—	—	—
	328	100,00.					

Das α Diamidoanthrachinon löst sich sehr wenig in Wasser, nicht allzu reichlich in Weingeist, Holzgeist, Aether, Aldehyd, Aceton, etwas mehr in Essigäther, ziemlich reichlich in Chloroform, auch in Glycerin, Benzol, weniger in Schwefelkohlenstoff. Seine Lösungen besitzen eine hyacinth- bis himbeerrothe Farbe. Aus den ätherischen Lösungsmitteln kann es in kleinen Krystallen erhalten werden. Concentrirte Schwefelsäure *) löst unser Diamid mit braungelber Farbe, beim Verdünnen mit Wasser scheidet es sich wieder unverändert in rothen Flocken aus; verdünnte Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure lösen nur wenig; aus diesen Lösungen fällt der Körper allmälig wieder pulverig aus. Dieses Amid zeigt überhaupt nur einen schwach basischen Charakter.

Versucht man dasselbe in vollkommen trockenem Zustande in einer Porcellanschale durch Reiben fein zu pulvern, so erweist sich jedes Stäubchen davon so stark electrisch **) und den Innenwänden der Schale anhaftend, dafs man nicht im Stande ist, es ohne Verlust daraus wieder zu entfernen.

Beim Verschmelzen der Verbindung mit ätzendem Alkali werden beträchtliche Mengen von Alizarin erzeugt.

---

*) Concentrirte Salzsäure und Salpetersäure sind nicht so gute Lösungsmittel.

**) Auch andere Körper der Anthracengruppe werden beim Reiben stark electrisch, z. B. das Anthrachinon.

3. *Verhalten des α Diamidoanthrachinons gegen salpetrige Säure.*

In mehrfacher Hinsicht mufste es von Interesse erscheinen, unser Diamidoanthrachinon zu azotiren, namentlich deshalb, weil in der Anthracenreihe noch kein Azoderivat bekannt ist, ferner weil Azoverbindungen von Diamiden überhaupt noch wenig untersucht sind, besonders aber auch deswegen, weil vermuthet werden durfte, dafs ein azotirter Abkömmling eines disubstituirten Anthrachinons in der Alizarinstellung leicht und reichlich Alizarin zu liefern im Stande sein würde.

In saurer wässeriger Lösung erschien die Azotirung des Amides wegen seiner geringen Auflöslichkeit in verdünnten Säuren unthunlich, auch eine concentrirte saure Lösung führte nicht zum Ziele. Wir gingen zunächst zum Alkohol über.

Leitet man in die alkoholische Auflösung des α Diamidoanthrachinons einen Strom salpetriger Säure ein, so geht die hyacinthrothe Farbe der Flüssigkeit unter Abscheidung einzelner brauner Flocken bald in eine violette über, bei längerem Einleiten färbt sich die Flüssigkeit bräunlichgelb; auf Wasserzusatz fallen dann hellgelbe Flocken, die nichts anderes sind als regenerirtes Anthrachinon, Antheile des Diamids enthaltend, wenn die salpetrige Säure nicht lange genug eingeleitet worden, dann auch röthlichgelb mit Wasser fallend. Eine ansehnliche Menge des hellgelben flockigen Niederschlages wurde der Sublimation unterworfen und die erhaltenen hellgelben Nadeln sowohl ihren äufseren Eigenschaften gemäfs, als auch durch die Analyse als Anthrachinon befunden.

Erhalten 80,02 pC. Kohlenstoff und 3,91 pC. Wasserstoff, berechnet 80,77 und 3,85 pC.

Ein besseres Resultat erzielte man beim Einleiten der salpetrigen Säure in die Auflösung des α Diamidoanthrachinons

in Aether, welches Lösungsmittel jedoch keine grofsen Mengen des Amids aufzunehmen im Stande ist. In kürzester Zeit scheidet sich bei dieser Operation eine dem angewendeten Amid entsprechende Menge eines zarten bräunlichvioletten Pulvers aus, welches mit Aether gewaschen und rasch an der Luft, eventuell noch im Wasserstoff- oder Kohlensäurestrom getrocknet, der Analyse unterworfen wurde.

1. Angewandt 0,3082 Grm. : CO_2 0,6403; H_2O 0,0790.
2. Angewandt 0,3715 Grm. : CO_2 0,7607; H_2O 0,0921.
3. Angewandt 0,2362 Grm. : 38,7 CC. feuchtes N bei 10° und 759 MM. Druck.

Die gefundenen Werthe passen gut auf die Formel $C_{14}H_8N_4O_4$.

	Berechnet		Gefunden		
			1.	2.	3.
C_{14}	168	56,76	56,66	55,84	—
H_8	8	2,70	2,84	2,78	—
N_4	56	18,92	—	—	19,86
O_4	64	21,62	—	—	—
	296	100,00.			

Das analysirte Product war merkwürdigerweise nicht nur in Weingeist, sondern schon in kaltem Wasser mit prachtvoll rothvioletter Farbe ziemlich leicht auflöslich, dasjenige von einer anderen Darstellung bei etwas längerer Einwirkung der salpetrigen Säure jedoch nicht mehr ganz in Wasser löslich.

Auch durch Einleiten von salpetriger Säure in die Auflösung des α Diamidoanthrachinons in Essigäther wird dieser azotirte Abkömmling ausgeschieden; das erhaltene Product war ebenfalls ziemlich vollständig in kaltem Wasser auflöslich. Nach den Analysen

1. Angewandt 0,3255 Grm. : CO_2 0,6373; H_2O 0,0798.
2. Angewandt 0,2785 Grm. : CO_2 0,5526; H_2O 0,0768.
3. Angewandt 0,2585 Grm. : 44,7 CC. feuchtes N bei 8° C. und 768 MM. Druck.

enthielt dasselbe :

	1.	2.	3.
C	53,39	54,12	—
H	2,72	3,06	—
N	—	—	20,22.

Reichlicher wie von den beiden vorgenannten Lösungsmitteln wird das α Diamidoanthrachinon von Chloroform aufgenommen. Aus dieser Auflösung schied salpetrige Säure einen braunen Niederschlag ab, welcher in Wasser (sich schon damit unter schwacher Gasentwickelung langsam verändernd) fast ganz unlöslich, in Weingeist zum Theil mit hellbrauner Farbe löslich war und bei der Analyse Zahlen ergab, welche am Besten auf $C_{14}H_6N_6O_6$ zu beziehen sind.

1. Angewandt 0,2916 Grm. : CO_2 0,4940; H_2O 0,0570.
2. Angewandt 0,2780 Grm. : CO_2 0,4765; H_2O 0,0567.
3. Angewandt 0,2730 Grm. : 51,8 CC. feuchtes N bei 15° und 759 MM. Druck.

	Berechnet		Gefunden		
			1.	2.	3.
C_{14}	168	47,46	46,33	46,75	—
H_6	6	1,70	2,16	2,26	—
N_6	84	23,72	—	—	22,18
O_6	96	27,12			
	354	100,00.			

Wird die wässerige (oder alkoholische) schön violette Auflösung des ersten Azokörpers gekocht oder nur eine Zeit lang in der Kälte stehen gelassen, so fällt unter Entfärbung neben einem nicht näher untersuchten braunen Zersetzungsproduct regenerirtes Diamid in rothen Flocken aus ohne merkliche Stickstoffentwickelung; Kali färbt die violette Lösung sofort röthlichbraun und bald scheiden sich röthlichbraune Flocken aus, welche ebenfalls Diamid enthalten. Beim Uebergiefsen mit Aetzkali erfolgt Braunfärbung und mäfsige Gasentwickelung, letztere ist bei dem aus Chloroform erhaltenen Producte von der Zusammensetzung $C_{14}H_6N_6O_6$ weit heftiger,

dasselbe entwickelt auch beim Stehen an der Luft oder im geschlossenen Gefäfse fortwährend salpetrige Dämpfe, weshalb selbst die mit frisch bereitetem Material ausgeführte Analyse offenbar den unserer Formel entsprechenden Stickstoff nicht ganz liefern konnte. Beide Azokörper, namentlich der zweite, sind ziemlich leicht veränderlich, bilden sich auch leicht nebeneinander, woraus sich die etwas abweichenden Zahlen der Analysen von verschiedenen Darstellungen wohl erklären.

Der am reinsten aus Aether erhaltene Körper $C_{14}H_8N_4O_4$ ist offenbar ein nur theilweise azotirtes Amid und wird unter Berücksichtigung der leichten Rückbildung in den Mutterkörper schon durch Wasser wohl am Besten als *α* Dinitrosoamidoanthrachinon $C_{14}H_6\left(N\begin{Bmatrix}NO\\H\end{Bmatrix}\right)_2O_2$ aufgefafst *), kann auch als *α* Dioximidoamidoanthrachinon $C_{14}H_6\left(N\begin{Bmatrix}HN\\O\end{Bmatrix}\right)_2O_2$ oder als *α Tetraazoanthrachinonhydrat* $C_{14}H_6(N_2 . OH)_2O_2$ betrachtet werden. Beim Erwärmen (68° beobachtet) zerlegt sich der Körper plötzlich unter schwacher Verpuffung und reichlicher Ausscheidung von voluminöser Kohle.

Der zweite, aus Chloroform fast rein erhaltene, beim Erwärmen noch etwas heftiger explodirende, bei längerer Einwirkung der salpetrigen Säure auch neben dem ersten gebildete Abkömmling $C_{14}H_6N_6O_6$ ist stärker azotirt und wird in Uebereinstimmung mit der beobachteten Abgabe von salpetrigen Dämpfen als *α Tetraazoanthrachinonnitrit* $C_{14}H_6(N_2 . NO_2)_2O_2$ formulirt werden dürfen. Die Bildung der beiden Azoderivate des *α* Diamidoanthrachinons läfst sich dann durch folgende Gleichungen ausdrücken :

$$C_{14}H_6(NH_2)_2O_2 + 2\,NHO_2 = C_{14}H_6(N_2 . OH)_2O_2 + 2\,H_2O.$$
$$C_{14}H_6(NH_2)_2O_2 + 4\,NHO_2 = C_{14}H_6(N_2 . NO_2)_2O_2 + 4\,H_2O.$$

---

*) $C_{14}H_6\left(N\begin{Bmatrix}NO\\H\end{Bmatrix}\right)_2 + 2\,H_2O = C_{14}H_6(NH_2)_2 + 2\,NHO_2.$

Der Stickstoff dieser Azokörper ist fester gehalten wie bei ähnlichen Verbindungen des Benzols und Phenols; denn beide liefern nicht mit Wasser und wässerigen Alkalien, wohl aber mit schmelzendem Aetzkali oder einer sehr concentrirten Lösung des letzteren unter starkem Aufschäumen verhältnifsmäfsig reichlich das entsprechende Dihydroxylat, d. i. Alizarin. Beim Kochen mit Weingeist und Salpetersäure entsteht neben anderen Zersetzungsproducten mehr oder weniger Anthrachinon *).

Beim Einleiten eines kräftigen Stromes salpetriger Säure in die Auflösung unseres Diamids in Essigäther fand einmal die Ausscheidung eines braunen harzigen stickstoffreichen Körpers statt, welcher schon beim Reiben unter Ausscheidung von viel voluminöser Kohle heftig explodirte. Bei der Verbrennung, welche indessen auch bei grofser Vertheilung der Substanz etwas stürmisch erfolgte, wurden Zahlen erhalten, welche auf *α Tetraazoanthrachinonnitrat* $C_{14}H_6(N_2.NO_3)_2O_2$ nicht unpassend erscheinen.

	Gefunden		
	1.	2.	Berechnet
C	43,22	44,77	43,52
H	1,87	2,02	1,56

4. *Verhalten des α Dinitroanthrachinons gegen concentrirte Schwefelsäure.*

Bei Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf unser Dinitroanthrachinon in der Wärme entsteht ein eigenthümlicher violetter Farbstoff in reichlicher Menge. Zu dem Ende wird das α Dinitroanthrachinon in einem Uebermafs (16 bis 18 Th.)

*) In solchem sublimirtem Material wurde gefunden 79,49 C und 4,14 H statt 80,77 und 3,85. Bei ungenügender Oxydation ist neben Anthrachinon auch zurückgebildetes Diamid vorhanden.

englischer Schwefelsäure unter Erwärmen aufgelöst. Bei ungefähr 200° beginnt eine nicht zu starke Entwickelung von schwefliger Säure, dabei wird die anfangs gelbbraune Flüssigkeit tief braunroth. Die Reaction wird nun etwas heftiger, man entfernt daher eine Zeit lang die Wärmequelle, erwärmt dann aber langsam weiter, bis die Flüssigkeit zur Ruhe gekommen ist, und die schweflige Säure sich zu entwickeln aufgehört hat.

Man läfst die Masse sich etwas abkühlen und schüttet sie dann in kaltes Wasser, wäscht die ausgefällenen dunkelbraunrothen Flocken sehr gut mit Wasser aus, löst in verdünnter Kalilauge (oder Ammon), fällt die tief blauviolette Flüssigkeit wieder mit Schwefelsäure, oder Salzsäure, wiederholt diese Operation noch ein oder zwei Mal, nimmt zuletzt in Weingeist auf und läfst die weingeistige Auflösung verdunsten. Hierbei scheidet sich der Farbstoff in dunkelvioletten körnigen Aggregaten, oder in violettbraunen, metallisch glänzenden Krusten ab. Bei diesem Reinigungsverfahren bleibt eine gewisse Menge schwarzer Materie und auch etwas in verdünnten Alkalien schwer löslichen Farbstoffes, der in concentrirtem Alkali sich mit noch mehr blauer Farbe löst, zurück.

Derselbe Farbstoff kann, wenn auch nicht so leicht rein, aus Anthrachinon direct erhalten werden, wenn man dasselbe mit einem Uebermafs von englischer Schwefelsäure (16 bis 18 Th.) und wenig Salpetersäure (1 Th.) in der Wärme behandelt; eine Reaction, welche H. Gutzkow im Laboratorium des Einen von uns schon vor längerer Zeit beobachtete, deren neuerdings auch Graebe und Liebermann Erwähnung thaten.

Dieser eigenthümliche Körper ist ein wenig mit pfirsichblüthrother Farbe in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Essigäther, Chloroform, Glycerin, schwerer in Benzol mit prachtvoll rothvioletter Farbe auflöslich; er scheidet sich aus diesen Auflösungen beim langsamen Verdunsten krystallinisch

körnig violettroth, beim schnelleren Verdampfen, namentlich aus Weingeist, in violettbraunen, wie gewisse Goldkäfer metallisch glänzenden Krusten ab. Concentrirte Essigsäure löst ihn mit schön fuchsinrother, concentrirte Schwefelsäure mit tief hyacinthrother, Alkalien, auch Ammoniak (weniger lebhaft), mit violettblauer Farbe. Er färbt Baumwolle auch ohne Beize violett. Bei der Behandlung mit Zink und Schwefelsäure oder anderen Reductionsmitteln tritt allmälig Roth- oder Braunfärbung ein.

Beim Erhitzen schmilzt der Körper zu einer violettrothen Flüssigkeit, darauf verbreiten sich rothviolette, eigenthümlich riechende indigoartige Dämpfe, aber nur ein kleiner Theil sublimirt violettroth krystallinisch, das Meiste verkohlt bei der Sublimation. Mit schmelzendem Alkali oder schon mit concentrirter Alkalilösung entwickelt sich unter Aufblähen reichlich Ammoniak; die Masse bleibt lange violettblau, scheint aber kein Alizarin zu enthalten *).

Das zur Analyse verwendete Material verschiedener Darstellungen wurde bis zum constanten Gewichte zwischen 100 und 120° getrocknet.

1. Angewandt 0,3395 Grm. : CO_2 0,7779; H_2O 0,1122.
2. Angewandt 0,3154 Grm. : CO_2 0,7255; H_2O 0,1020.
3. Angewandt 0,3255 Grm. : CO_2 0,7300; H_2O 0,0910.
4. Angewandt 0,3193 Grm.: 30 CC. feuchtes N bei 10° und 755 MM. Druck.
5. Angewandt 0,2888 Grm. : 26,4 CC. feuchtes N bei 6° und 757 MM. Druck.
6. Eine Stickstoffbestimmung mit Natronkalk ergab 9,53 pC. N.

Vorstehende Zahlen passen gut auf die Formel $C_{14}H_8N_2O_4$.

---

*) Dahingegen hat der Eine von uns aus einem vermittelst salpetriger Säure erhaltenen Zersetzungsproduct dieses violetten Farbkörpers Alizarin gewonnen. S. Ber. d. deut. chem. Ges. IV, 1871, 301.

	Berechnet		Gefunden					
			1.	2.	3.	4.	5.	6.
C_{14}	168	62,68	62,50	62,61	61,17	—	—	—
H_8	8	3,00	3,65	3,59	3,10	—	—	—
N_2	28	10,44	—	—	—	11,16	10,65	9,53
O_4	64	23,88	—	—	—	—	—	—
	268	100,00.						

Der Eine von uns, welcher mit dem Studium dieses Anthracenabkömmlings noch beschäftigt ist, hat inzwischen *) aus gewissen Zersetzungsproducten desselben den Schlufs gezogen, dafs seine Constitution am Wahrscheinlichsten die eines Diimidodihydroxylanthrachinons oder eines Diimidoalizarins ist.

Auf gewisse Bemerkungen C. Liebermann's **) bezüglich unserer ersten Publication über vorbeschriebene Verbindungen sind wir absichtlich nicht näher eingegangen, verfehlen jedoch nicht, ausdrücklich zu bestätigen, dafs die betreffenden disubstituirten Anthrachinone in der Kalischmelze leicht Alizarin liefern. Analysen solchen, natürlich gehörig gereinigten Alizarins haben wir mehrfach ausgeführt; zwei von einem Präparat aus dem ersten Azokörper mögen hier einen Platz finden.

1. Angewandt 0,2796 Grm. (gefällt, bei 110 bis 120° ausgetrocknet) : CO_2 0,7220; H_2O 0,0890.
2. Angewandt 0,2230 Grm. (sublimirt) : CO_2 0,5734; H_2O 0,0701.

	Berechnet		Gefunden	
			1.	2.
C_{14}	168	70,00	70,42	70,13
H_8	8	3,33	3,55	3,49
O_4	64	26,67	—	—
	240	100,00.		

---

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft IV, 1871, 301.

**) Daselbst 230.

Wir haben auch das Absorptionsspectrum unseres Alizarins mit demjenigen anderer künstlichen Alizarine (von Meister, Lucius und Brüning in Höchst und von Gessert in Elberfeld) und des natürlichen verglichen und die genaueste Uebereinstimmung gefunden.

Das von einem Spiegel reflectirte Sonnenlicht wurde bei dem Versuch durch eine Cylinderlinse auf den Spalt des Spectroscops concentrirt, nachdem es, der Vorschrift von Stokes entsprechend, eine sehr verdünnte Auflösung von Alizarin in kalischem Alkohol passirt hatte. Da wir die Zeichnung von Perkin*) nicht ganz genügend finden, so lassen wir des allgemeineren Interesses wegen das von uns beobachtete Absorptionsspectrum in graphischer Darstellung folgen.

Nur im Roth, beiläufig von Linie A bis C, findet keine Absorption statt, die Lichtintensität von A bis C ist daher subjectiv stärker geworden, am gröfsten ist sie zwischen B und C. Die in unserem Sonnenspectrum kaum zu erkennende Linie A erscheint im Absorptionsspectrum des Alizarins sehr kräftig. Den neueren Beobachtungen von Kundt und Christiansen bei Fuchsin, Kaliumpermanganat u. a. gemäfs glauben wir die Ansicht Kundt's auch hier vertreten zu sollen, indem wir annehmen, dafs die Wellenlängen der nicht absorbirten rothen Lichtstrahlen, durch die in der Nähe stattfindende Absorption beeinflufst, verkürzt werden und die Linie A deshalb viel deutlicher für das Auge hervortritt. Das Absorptionsband hinter D ist etwa $^1/_3$ breiter, aber nicht ganz so dunkel wie das bei C. Auch wir beobachteten vor E ein

*) Diese Annalen CLVIII, 319.

schwaches Absorptionsband, vor F endlich eine sehr schwache, in der allgemeinen Dunkelheit sich verlierende Schattirung.

Frankfurt a. M., October 1871.

Ueber den Vierfach-Bromkohlenstoff;

von *Thomas Bolas* und *Charles E. Groves* *).

Zweite Abhandlung.

In einer früheren Abhandlung **) beschrieben wir einige Methoden zur Darstellung des bislang unbekannten Vierfach-Bromkohlenstoffs, wir theilen nunmehr die Resultate unserer weiteren Untersuchungen mit. Wir haben weitere Methoden zur Darstellung dieses Körpers gefunden, welche theils von theoretischem Gesichtspunkt aus, theils als vortheilhafte Bereitungsmethoden von Interesse sind.

Einwirkung von Brom auf Schwefelkohlenstoff.

Unsere frühere Angabe ***), dafs Schwefelkohlenstoff von Brom nicht angegriffen wird, ist etwas zu modificiren. Wenn man Schwefelkohlenstoff mit Brom, welches frei ist von Chlor und Jod, mehrere Hundert Stunden lang bei 180 bis 200° erhitzt, den Inhalt der Röhre dann neutralisirt und der Destillation unterwirft, so erhält man eine Flüssigkeit, welche fast vollständig aus unverändertem Schwefelkohlenstoff besteht;

---

*) Aus Journal of the Chemical Society, September 1871, von dem Verfasser mitgetheilt.

**) Diese Annalen CLVI, 60.

***) Daselbst.

wird diese jedoch der freiwilligen Verdunstung überlassen, so hinterbleibt ein wenig eines krystallinischen Körpers von Aussehen und Eigenschaften des Vierfach-Bromkohlenstoffs. Als Darstellungsmethode ist jedoch diese Reaction wegen der Länge der Zeit, die sie erfordert und der geringfügigen Ausbeute gänzlich unbrauchbar.

Einwirkung von Brom auf Schwefelkohlenstoff in Gegenwart gewisser Bromüre.

Da, wie wir mittheilten, ein Zusatz von Dreifachbromantimon zu der Mischung von Brom und Schwefelkohlenstoff einen so bemerklichen Einfluſs ausübt, schien es uns interessant, auch die Wirkung anderer Bromüre zu untersuchen; wir wählten zu diesem Zweck die Bromverbindungen folgender Elemente: Wismuth, Arsen, Gold, Platin, Cadmium, Zink, Nickel, Eisen, Zinn, Phosphor, Schwefel. Mit den Bromüren der sechs ersten dieser Metalle wurden so weit befriedigende Resultate erhalten, daſs man dieselben wohl statt des Antimonbromürs bei der Darstellung des Vierfach-Bromkohlenstoffs anwenden kann; doch halten wir Bromjod bei Gegenwart von überschüssigem Brom für das zweckmäſsigste Mittel zur Umwandlung des Schwefelkohlenstoffs in Bromkohlenstoff.

Wismuth mit Schwefelkohlenstoff und überschüssigem Brom längere Zeit erhitzt verwandelt einen groſsen Theil des Schwefelkohlenstoffs in Bromkohlenstoff und liefert anscheinend ein eben so gutes Resultat, wie es mit Antimon erhalten wird; auch Arsenbromür brachte den gröſseren Theil des Schwefelkohlenstoffs zur Umwandlung. Wie sich schon aus der groſsen Aehnlichkeit in den chemischen Beziehungen der drei Elemente Antimon, Arsen, Wismuth erwarten lieſs, lieferten dieselben Resultate, die nur wenig von einander abweichen.

Schwefelkohlenstoff wurde mit 1 Atomgewicht metallischen Wismuths und etwas mehr als 9 Atomgewichten Brom in zugeschmolzenem Rohr während etwa 60 Stunden bei 180 bis 190° erhitzt. Der Inhalt der Röhre hatte einen Geruch nach Sulfobromkohlenstoff; dieser wird weiter unten beschrieben werden. Bei der Destillation des Productes, nach Zusatz von überschüssigem Natron, wurde Vierfach-Bromkohlenstoff mit einer geringen Menge von unverändertem Schwefelkohlenstoff erhalten. Bei dem Versuch mit Arsenbromür, der genau in der nämlichen Weise mit metallischem Arsen statt Wismuth ausgeführt wurde, war die Umwandlung des Schwefelkohlenstoffs in Bromkohlenstoff selbst noch vollständiger. Gold in entsprechendem Verhältnifs mit Schwefelkohlenstoff und Brom in der angegebenen Weise erhitzt, bewirkte die Bildung einer beträchtlichen Menge von Vierfach-Bromkohlenstoff. Platin gab ebenfalls eine recht befriedigende Ausbeute. Cadmium und Zink mufsten als Bromide zugesetzt werden, da, wie wir gefunden haben, auf diese Metalle trockenes Brom selbst bei 180° kaum einwirkt. Nickel wurde in metallischem Zustand angewendet. Mit Cadmium, Zink und Nickel war die Ausbeute an Bromkohlenstoff etwas geringer. Die letzten vier der oben aufgezählten Elemente, nämlich Eisen, Zinn, Phosphor und Schwefel, gaben beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff und Brom keine befriedigenden Resultate, doch hinterblieb in jedem Fall, wenn das Product in der geschilderten Art behandelt wurde, beim freiwilligen Verdunsten des unveränderten Schwefelkohlenstoffs ein weifser krystallinischer Körper, der sich als Vierfach-Bromkohlenstoff identificiren liefs, dessen Menge jedoch zur Analyse nicht ausreichte.

Zersetzung von Brompikrin durch Hitze.

Stenhouse *) hat beobachtet, dafs Brompikrin, wenn es etwas über 100° erhitzt wird, sich mit explosiver Heftig-

*) Diese Annalen XCI, 309.

keit zersetzt; auch wir fanden, dafs bei starkem Erhitzen einer Probirröhre mit einigen Tropfen Brompikrin eine leichte Explosion eintritt. Wird jedoch eine gröfsere Menge dieses Körpers vorsichtig und allmälig erhitzt, so zersetzt er sich ruhig, indem er durch Freiwerden von Brom eine dunkle Farbe annimmt. Daraus könnte man schliefsen, dafs die von Stenhouse und von uns beobachtete Explosion durch Ueberhitzung des Dampfes veranlafst wurde. Bekanntlich ist diefs in der That der Fall beim Salpeteräther und anderen Verbindungen, welche höhere Oxyde des Stickstoffs enthalten. Diefs wird noch wahrscheinlicher durch folgende Beobachtung. Als wir einige Unzen Brompikrin unter gewöhnlichem Luftdruck der Destillation unterwarfen, ging der gröfsere Theil desselben ohne Unfall über, nachdem jedoch der Stand der Flüssigkeit in der Retorte sehr nieder geworden, so dafs die Wände der Retorte sich stärker erhitzen konnten, trat eine heftige Explosion ein, welche den Apparat zertrümmerte.

Um die Zersetzung, welche das Brompikrin in der Hitze erleidet, genauer kennen zu lernen, beschlossen wir dieselbe an einer beträchtlichen Quantität zu untersuchen. Nachdem durch einige vorläufige Versuche die einzuschlagende Methode festgestellt, setzten wir folgenden Apparat zusammen. Ein kleiner Kolben wurde mittelst einer zweimal rechtwinkelig gebogenen Röhre, deren längerer Schenkel eine Länge von etwa 60 CM. hatte, mit dem einen Arm einer gabelförmigen Condensationsröhre verbunden; letztere war mit kaltem Wasser umgeben, das sich in einer umgekehrten tubulirten Glocke befand; der Stiel der Gabel ging durch den Tubulus und war mit einer Vorlage verbunden, der andere Arm der Gabel communicirte mit der Luft durch eine zweihalsige Woulf'sche Flasche, die zur Abhaltung der Feuchtigkeit eine Schicht concentrirter Schwefelsäure enthielt, die Röhren reichten bis nahe auf die Oberfläche der Säure herab, ohne

jedoch einzutauchen. Alle Verbindungen waren mit Cautschukstopfen hergestellt.

Bei jeder Operation wurden 200 bis 300 Grm. Brompikrin in dem Kölbchen vorsichtig erhitzt; die Flüssigkeit wurde dunkelbraun durch Ausscheidung von Brom und nach einiger Zeit begann eine lebhafte Reaction. Sobald diese eintrat entfernte man die Flamme und liefs die Zersetzung ohne weitere Erwärmung von Aufsen voranschreiten; beträchtliche Mengen einer dunkelrothen flüchtigen Flüssigkeit sammelten sich in der Vorlage, während Stickstoffoxyde und Kohlensäure durch das Austrittsrohr entwichen. Nachdem die heftigste Reaction vorüber war, wurde gelinde erwärmt und die Digestion 30 bis 40 Stunden fortgesetzt, mit der Vorsicht, dafs das Brompikrin nicht zum Ueberdestilliren kam. Um den Fortgang der Zersetzung beurtheilen zu können, wurde von Zeit zu Zeit eine Probe der Flüssigkeit aus dem Kölbchen genommen; wurde diese auf Zusatz von Wasser fest, so wurde die Digestion unterbrochen. Die dunkelrothe Flüssigkeit in dem Kölbchen, welche in der Regel, wenn man sie einige Zeit stehen liefs, sehr grofse tafelförmige Krystalle von Vierfach-Bromkohlenstoff absetzte, wurde nun mit Wasser versetzt und eine zur Neutralisation des Broms genügende Menge Natron zugegeben. Beim Erhitzen schmolz der Bromkohlenstoff unter der Flüssigkeit zu einem Kuchen zusammen; er enthielt gewöhnlich, wenn nicht die Digestion etwas länger als oben erwähnt fortgesetzt worden war, noch Spuren von Brompikrin, von welchem er übrigens durch Erhitzen mit einer wässerigen Cyankaliumlösung leicht zu befreien ist; auf den Bromkohlenstoff ist dieses ohne Einwirkung, während das Brompikrin dadurch vollständig zersetzt wird *).

*) Brompikrin wird durch Erhitzen mit einer wässerigen Cyankaliumlösung vollständig zersetzt; zuerst bildet sich Bromcyan, bei weite-

Der so erhaltene Vierfach-Bromkohlenstoff enthält in sehr geringer Menge eine ölige Substanz, welche durch starkes Pressen zwischen Lagen von Fliefspapier vor der Krystallisation entfernt wurde. Die Analyse der reinen Substanz ergab dann folgende Resultate :

VII. 0,616 Grm. Substanz gaben 1,393 Bromsilber.

VIII. 0,4625 Grm. Substanz gaben 1,0435 Bromsilber.

IX. 0,185 Grm. Substanz gaben 0,419 Bromsilber.

			VII.	VIII.	IX.	Mittel
C	12	3,61	—	—	—	—
Br_4	320	96,39	96,23	96,01	96,36	96,20
	332	100,00.				

VII und VIII wurden in der gewöhnlichen Weise durch Verbrennung mit reinem Kalk ausgeführt; bei IX wurde eine gewogene Menge Substanz mit einer genügenden Menge alkoholischer Lösung von Natriumalkoholat in eine Röhre eingeschmolzen und durch 5 bis 6 Stunden auf 100° erhitzt. Nach Verdünnung mit viel Wasser wurde die Brombestimmung in gewöhnlicher Weise ausgeführt.

Die dunkelrothe Flüssigkeit, welche sich während der oben beschriebenen Zersetzung des Brompikrins in der Vorlage gesammelt hatte, wurde zunächst der fractionirten Destillation unterworfen. Auf den Destillirkolben war eine etwa 2 Meter lange Digestionsröhre aufgesetzt mit einem seitlichen Ansatz nahe am oberen Ende, durch welchen die Dämpfe in einen Condensator von ähnlicher Einrichtung, wie der bei der Zersetzung des Brompikrins beschriebene, abgeleitet wurden. Das Thermometer steckte in dem oberen Ende des Aufsatzrohres, so dafs sein Gefäfs sich gerade unter dem Dampfableitungsrohr befand. Um möglichst alle Gase, die etwa in der Flüssigkeit gelöst sein konnten, auszutreiben, wurde zuerst nur so stark erhitzt, dafs der in dem aufsteigenden Rohr condensirte und zurückfliefsende Dampf bis auf einige Centi-

---

rem Erwärmen wird dieses zerstört, während eine Verbindung von dunkelbrauner Farbe in Lösung bleibt.

meter von dem Thermometergefäfs reichte. Sobald die gelösten Gase gröfstentheils ausgetrieben waren, wurde die Hitze gesteigert, so dafs die Dämpfe in den Kühler übergingen. Der Quecksilberfaden des Thermometers stieg nun rasch bis auf 56°; bei dieser Temperatur destillirte die Hauptmasse über. Die zwischen 56 und 56,5° C. übergegangene Portion wurde analysirt :

I. 0,247 Grm. Substanz gaben 0,600 Bromsilber.
II. 0,414 Grm. Substanz gaben 0,900 Bromsilber.

I. entspricht 93,18 pC. Brom; II. 92,51; Mittel 92,84.

Die Flüssigkeit hatte die dunkelbraune Farbe und das Aussehen von Brom, von welchem sie sich jedoch durch den niedrigeren Siedepunkt 56,5° unterscheidet; Brom siedet bei 59,5° C. *). Sie ist überdiefs in Wasser leicht löslich und giebt damit eine gelbe Lösung, in welcher Bromwasserstoffsäure, Salpetersäure und freies Brom gefunden wurden. Wird ihr eine kleine Menge Wasser zugesetzt, so entwickelt sie viel Gas. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt sie eine krystallinische farblose Verbindung. Sie ist von stechendem Geruch und greift die Augen stark an, wie Chlorpikrin. Sie zerstört Cautschuk viel rascher als Brom, es schwillt dadurch auf und wird brüchig. Die Analyse setzt uns nicht in den Stand zu entscheiden, ob dieser Körper nur die Lösung eines Stickoxyds in Brom, oder eine bestimmte Verbindung ist, welche Stickstoff, Sauerstoff und Brom enthält. In Anbetracht jedoch seines auffallend constanten Siedepunkts und seiner allgemeinen Eigenschaften neigen wir uns mehr zu der letzte-

*) Da der Siedepunkt des Broms von den Handbüchern sehr verschieden angegeben wird (45 bis 63°), hielten wir eine genaue Siedepunktsbestimmung für wünschenswerth; eine gröfsere Menge trockenen Broms wurde unter einem Druck von 751 MM. destillirt, es ging zwischen 59,5 und 59,75° C. über; die Quecksilbersäule befand sich im Dampf.

ren Ansicht. Die Verbindung $NOBr_4$ würde 91,42 pC. Brom erfordern, unsere Substanz enthält 92,84 pC.

Nach den Ergebnissen dieser Versuche über die Zersetzung des Brompikrins könnte es scheinen, als ob der nach den Methoden c und d *) (Bromantimon oder Bromjod und Ueberschufs von Brom auf Brompikrin) erhaltene Bromkohlenstoff seine Entstehung nicht irgend einer besonderen Wirkung des Bromantimons oder Bromjods verdanke, sondern einfach aus einer Spaltung des Brompikrins unter dem Einflufs der Hitze hervorgehe. Diefs ist jedoch nicht der Fall, denn bei jenen Versuchen (c und d) wurde das die Materialien enthaltende Gefäfs in einem Wasserbad erhitzt, und wir haben festgestellt, dafs Brompikrin allein sich bei 100° noch nicht zersetzt. Die beschriebene Zersetzung des Brompikrins durch Hitze bietet eine leichte und rasche Methode zur Bereitung des Vierfach-Bromkohlenstoffs im Kleinen. Die Ausbeute beträgt etwa 30 pC.

Einwirkung von Brom auf Jodoform.

Die Einwirkung von Brom auf Jodoform bei gewöhnlicher Temperatur ist von Serullas **) und später von Bouchardat ***) untersucht worden. Diese fanden, dafs ein Theil des Jods im Jodoform durch Brom ersetzt wird unter Bildung von Bromjodoform CBr_2JH. Danach schien es möglich, dafs ein Ueberschufs von Brom bei hoher Temperatur das Jodoform in Vierfach-Bromkohlenstoff verwandeln werde. Der folgende Versuch beweist die Richtigkeit dieser Voraussetzung. Jodoform wurde in einer Röhre mit seinem sechsfachen Gewicht Brom zusammengebracht; die Mischung er-

*) Diese Annalen CLVI, 63.

**) Ann. chim. phys. [2] XXXIV, 225 und XXXIX, 97.

***) Journ. de pharm. XXIII, 10.

wärmte sich und es schied sich viel Jod aus. Die Röhre wurde dann zugeschmolzen und während 70 Stunden bei 180° erhitzt. Beim Oeffnen entwichen beträchtliche Mengen von Bromwasserstoff. Der Inhalt wurde dann mit Natron neutralisirt und wie gewöhnlich destillirt. Die halbfeste krystallinische Masse erwies sich, nachdem sie vom Wasser geschieden und die ölige Materie gröfstentheils abgepreſst war, als Vierfach-Bromkohlenstoff, verunreinigt mit einer unbedeutenden Menge des oben erwähnten Oels, das sich übrigens leicht entfernen liefs durch Krystallisation aus Weingeist. Bei diesem Versuch wird unzweifelhaft zuerst Bromjodoform gebildet, das ausgeschiedene Jod vereinigt sich mit dem Bromüberschufs zu Bromjod durch dessen Einwirkung das Bromjodoform in Bromkohlenstoff übergeht.

Einwirkung von Bromjod und Brom auf Chloroform.

Da das letzte Atom Wasserstoff im Bromoform durch Einwirkung von Bromjod und überschüssigem Brom sich so leicht hatte ersetzen lassen unter Bildung von Bromkohlenstoff *), dachten wir, dafs im Chloroform bei der gleichen Behandlung das letzte Atom Wasserstoff gleicherweise durch Brom ersetzt würde unter Erzeugung von Bromchloroform (Trichlorbromomethan) $CBrCl_3$. Trockenes Chloroform wurde demgemäfs mit 1 Theil Jod und 3 Theilen Brom auf 150° erhitzt. Nach 3 Stunden wurden die Röhren geöffnet, um das gebildete Gas entweichen zu lassen; sie wurden dann wieder zugeschmolzen und mit dem Erhitzen fortgefahren, bis beim Oeffnen kein Gas mehr entwich. Der Inhalt wurde neutralisirt und destillirt; es ging eine farblose Flüssigkeit, von ätherischem Geruch über, welche der fractionirten Destillation unterworfen wurde. Sie begann bei 95° zu sieden, die Siedetem-

*) Diese Annalen CLVI, 63.

peratur stieg allmälig, bis bei 200° der gröfste Theil übergegangen war. Nach der Temperatur des beginnenden Siedens war augenscheinlich alles Chloroform in andere Producte verwandelt. Die niederste Fraction (100 bis 130°) war bei gewöhnlicher Temperatur flüssig; die mittleren Fractionen schieden beim Abkühlen lange farblose Krystalle aus; die höchste erstarrte sofort zu einer krystallinischen, dem Vierfach-Bromkohlenstoff ähnlichen Masse; dieselbe zeigte aus Weingeist krystallisirt den Schmelzpunkt von 69°, welcher durch eine weitere Krystallisation sich auf 70° erhöhte. Bei der Analyse gab dieser Theil folgende Zahlen :

0,199 Grm. Substanz gaben 0,466 Brom- und Chlorsilber mit 0,286 Silbergehalt, entsprechend 0,1545 Brom und 0,0255 Chlor, d. i. 77,62 pC. Brom und 12,81 Chlor. Die Verbindung CBr_3Cl enthält 83,48 Brom und 12,35 Chlor.

Durch eine weitere Rectification des höher siedenden Antheils wurde eine Substanz erhalten, welche aus Weingeist krystallisirt bei 76° schmolz und 92,91 pC. Brom neben 3 pC. Chlor ergab. Vierfach-Bromkohlenstoff enthält 96,39 pC. Brom; die Substanz scheint daher lediglich ein mit wenig CBr_3Cl verunreinigter Vierfach-Bromkohlenstoff zu sein. Nach der Analyse schienen also Vierfach-Bromkohlenstoff, CBr_4, und Tribromochlormethan unter den erhaltenen Producten zu sein; aus diesem unerwarteten Resultat müssen wir schliefsen, dafs der Wasserstoff des Chloroforms als Salzsäure eliminirt wird; doch erfordert die Reaction noch weitere Untersuchung.

Bei der Bereitung von Bromkohlenstoff aus Schwefelkohlenstoff mufs ein beträchtlicher Ueberschufs von Natron angewendet werden, um eine Schwefelverbindung (Sulfobromkohlenstoff) zu zerstören, welche sonst mit den Wasserdämpfen übergeht und den Bromkohlenstoff verunreinigt. Wir haben beobachtet, dafs der so dargestellte Bromkohlenstoff immer eine kleine Menge einer öligen Substanz enthält; es ist rathsam, diese Substanz durch Pressen zu entfernen, bevor man

den Bromkohlenstoff zur schliefslichen Reinigung destillirt oder aus Weingeist umkrystallisirt.

Siedepunkt und spec. Gewicht des Vierfach-Bromkohlenstoffs.

In zwei Reihen von Versuchen mit Bromkohlenstoff aus Schwefelkohlenstoff und aus Brompikrin haben wir die Siedepunkte des Bromkohlenstoffs sowohl bei gewöhnlichem als bei vermindertem Luftdruck bestimmt. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Columne I. giebt den Druck in Millimetern an; II. und III. die Siedepunkte; II. bezieht sich auf Bromkohlenstoff aus Schwefelkohlenstoff, III. auf solchen aus Brompikrin.

I.	II.	III.
MM.	CBr_4 aus CS_2	CBr_4 aus CNO_2Br_3
50	101,75	101,75
100	120,50	121,00
228	143,00	143,50
280	150,00	150,50
380	160,25	161,00
430	—	165,50
482	—	169,50
558	—	175,00

Unter gewöhnlichem Luftdruck (760 MM.) siedet der Vierfach-Bromkohlenstoff bei 189,5°, zugleich erleidet derselbe jedoch geringe Zersetzung, in Folge deren Brom frei wird. Im Vacuum läfst sich derselbe ohne Veränderung destilliren, steigt der Druck auf 350 MM., so beginnt eine sehr geringe Zersetzung. Die Versuche über die Destillation des aus Schwefelkohlenstoff dargestellten Bromkohlenstoffs unter vermindertem Druck wurden deshalb nicht über 380 MM. fortgesetzt, zumal die Resultate mit denjenigen in Columne III. so nahe übereinstimmten.

Wir haben einige Bestimmungen des spec. Gewichtes ausgeführt sowohl mit dem aus Schwefelkohlenstoff, als mit dem

aus Brompikrin erhaltenen Bromkohlenstoff; da aber die geschmolzene Masse beim Abkühlen krystallisirt und Hohlräume bildet, stimmen die erhaltenen Zahlen nicht so gut überein, als wir gewünscht hätten. Das höchste und wahrscheinlich genaueste Resultat gab 3,42 als spec. Gew. des Vierfach-Bromkohlenstoffs bei 14° C. Wird derselbe im zugeschmolzenen Rohr auf 200° erhitzt, so erleidet er eine theilweise Zersetzung, durch welche etwas Brom frei wird. Dieselbe Erscheinung tritt ein, wenn Bromkohlenstoff dem hellen Sonnenschein ausgesetzt wird; dabei zeigt er eine starke Neigung, sich an der dem Licht zugewendeten Seite des Rohres in wohlausgebildeten und sehr glänzenden Krystallen anzulagern.

Sulfobromkohlenstoff.

Bei der Darstellung von Bromkohlenstoff aus Brom, Bromjod und Schwefelkohlenstoff beobachteten wir das Auftreten des Bromkohlenstoffs nicht unmittelbar beim Neutralisiren des Productes; wir hielten es daher für wahrscheinlich, dafs hier zuerst ein Zwischenproduct gebildet wird, welches erst danach, durch den Ueberschufs von Natron zersetzt, Bromkohlenstoff liefert. Um uns hierüber zu vergewissern, erhitzten wir etwas Schwefelkohlenstoff mit Brom und Jod in der schon beschriebenen Weise; das Product wurde in Wasser gegossen. Das Jod und der Ueberschufs des Broms wurden darauf entfernt durch vorsichtigen Zusatz verdünnter Natronlauge, mit der Vorsicht, dafs die Flüssigkeit nie alkalische Reaction annahm; diefs ist leicht zu bewerkstelligen, da Brom in einer Auflösung von Bromnatrium etwas löslich ist. Das schwach gefärbte schwere Oel wurde dann von der wässerigen Flüssigkeit getrennt, durch Chlorcalcium getrocknet und fractionirt. Zuerst ging in geringer Menge etwas unveränderter Schwefelkohlenstoff über und die Flüssigkeit färbte sich dunkler durch beginnende Zersetzung; die Temperatur stieg nun rasch und

die Hauptmasse ging von 150° bis 165° über, jedoch unter beträchtlicher Zersetzung. Eine Schwefelbestimmung in dem bei 165° siedenden Theil ergab 7,81 pC. Die Formel CBr_2S verlangt 15,69 pC. Es scheint demnach, dafs die erhaltene Flüssigkeit, weit entfernt reiner Sulfobromkohlenstoff zu sein, vielmehr eine Mischung dieses Körpers mit Vierfach-Bromkohlenstoff ist. Ihr Geruch erinnert an Sulfochlorkohlenstoff, und mit einem Ueberschufs von Natronlauge erwärmt, giebt sie sofort reinen Vierfach-Bromkohlenstoff. Durch sorgfältige Rectification im luftleeren Raume würde man wahrscheinlich befriedigendere Resultate erzielen.

Als Schwefelkohlenstoff mit Bromjod und Wasser und einem grofsen Ueberschufs von Brom bei 100° erhitzt wurde, zersetzte er sich vollständig; beim Oeffnen der Röhre entwich viel Gas, Bromkohlenstoff aber liefs sich nach der Neutralisation nicht entdecken. Das Gas, welches hauptsächlich aus Bromwasserstoff bestand, hatte einen dem Phosgen ähnlichen Geruch, obwohl nicht so ausgesprochen als derjenige, welcher sich, wie wir in unserer früheren Mittheilung angaben, beim Erhitzen von Bromkohlenstoff mit Schwefelsäure bemerkbar macht. Sehr wahrscheinlich gehört derselbe dem Kohlenoxybromid (Bromophosgen) an, welches sich zweifelsohne durch Erhitzen von Vierfach-Bromkohlenstoff mit Schwefelsäure wird erhalten lassen, in der nämlichen Weise, wie Schützenberger*) aus Vierfach-Chlorkohlenstoff Kohlenoxychlorid (Phosgen) erhielt.

Vierfach-Bromkohlenstoff und oxalsaures Silber.

Um die Einwirkung von Vierfach-Bromkohlenstoff auf oxalsaures Silber kennen zu lernen, stellten wir zuerst einen vorläufigen Versuch an, indem wir etwas oxalsaures Silber mit

*) Diese Annalen CLIV, 375.

einem Ueberschufs von Bromkohlenstoff erhitzten. Es trat Reaction ein unter Gasentwicklung und es bildete sich eine Substanz von eigenthümlichem stechendem Geruch. Es schien daher angezeigt, den Versuch in gröfserem Mafsstabe mit gewogenen Mengen von Material zu wiederholen. In eine starke am einen Ende zugeschmolzene Glasröhre wurden 4 Grm. oxalsaures Silber und 2 Grm. Vierfach-Bromkohlenstoff gebracht, das andere Ende des Rohres wurde dann ausgezogen und derartig umgebogen, dafs die etwa gebildeten Gase sich über Quecksilber würden auffangen lassen. Die Röhre wurde im Wasserbade erhitzt; als aber die Temperatur 100° nahe gekommen war, trat eine heftige Explosion ein, welche das gufseiserne Wasserbad zertrümmerte und den Dreifufs, auf dem dieses stand, verbog. Wegen dieses unerwarteten Erfolges haben wir den Versuch noch nicht wiederholt.

Einwirkung der Ammoniake auf Vierfach-Bromkohlenstoff.

Hofmann*) hat gezeigt, dafs die Einwirkung von Anilin auf das vierfach-gechlorte Derivat des Sumpfgases, CCl_4, das triphenylirte Carbotriamin oder Triphenylguanidin liefert; es gelang ihm zwar nicht, durch die analoge Reaction mit Ammoniak statt Anilin das Carbotriamin selbst aus Vierfach-Chlorkohlenstoff zu erzeugen, doch fand er später, dafs sich dieses aus Chlorpikrin**) erhalten läfst.

Einwirkung von Anilin auf Vierfach-Bromkohlenstoff. — Anilin wirkt mit weit gröfserer Leichtigkeit auf Bromkohlenstoff als auf Chlorkohlenstoff. Wird 1 Theil Vierfach-Bromkohlenstoff mit 2 Theilen Anilin gelinde erwärmt, so löst er sich auf; steigert man die Temperatur zum Siedepunkt, so nimmt die Mischung eine intensiv rothe Farbe an und nach

*) Proceed. of the royal Society IX, 284 und Jahresbericht für Chemie u. s. w. f. 1858, 351.

**) Diese Annalen CXXXIX, 107.

wenigen Secunden tritt eine mächtige Reaction ein, die sich ohne weitere Anwendung von Wärme vollendet. Beim Abkühlen erstarrt die Mischung zu einer Masse von krystallinischen Platten.

$$6\,\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N + CBr_4 = \left.\begin{matrix}C''''\\(C_6H_5)_3\\H_3\end{matrix}\right\}N_3.Br + 3\left(\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N.Br\right).$$

Beim Sieden mit Wasser löst sich die Masse fast vollständig; aus dieser Lösung werden durch überschüssiges caustisches Alkali die gemischten Basen in Freiheit gesetzt. Bei der Destillation mit Wasser geht das Anilin mit den Wasserdämpfen über, während das Triphenylguanidin in der Retorte zurückbleibt. Es wurde als salzsaures Salz durch Krystallisation gereinigt und in ein Platinsalz übergeführt, welches der Analyse unterworfen folgende Zahlen gab:

0,244 Grm. Platinsalz gaben 0,048 Platin; dieſs entspricht 19,67 pC.;

für $2\left[\left.\begin{matrix}C''''\\(C_6H_5)_3\\H_3\end{matrix}\right\}N_3, Cl\right]PtCl_4$ berechnen sich 20,04 pC.

Einwirkung von Ammoniak auf Vierfach-Bromkohlenstoff. — Da die Einwirkung des Bromkohlenstoffs auf Anilin so viel glatter verläuft als die des Chlorkohlenstoffs, so viel leichter eintritt und zugleich ein Product liefert, welches fast ganz frei ist von der schwarzen theerigen Substanz, die das aus Chlorkohlenstoff entstandene Triphenylguanidin begleitet, hielten wir es für wahrscheinlich, dafs mit Bromkohlenstoff auch Ammoniak ein günstigeres Ergebnifs liefern würde, als es Hofmann mit der Chlorverbindung erhielt. Wir erhitzten daher in einer zugeschmolzenen Röhre 2 Th. Bromkohlenstoff mit einer Lösung von 1 Th. Ammoniak in 16 Th. Alkohol während 12 Stunden bei 100°. Nach Verlauf dieser Zeit hatte die Flüssigkeit eine tief gelbe Farbe angenommen; sie wurde destillirt und die ersten Theile des Destillates schieden auf Zusatz von Wasser eine ölige Substanz aus, die schwerer war als Wasser. Dieses Oel hatte Geruch und Geschmack des Bromo-

forms und destillirte zwischen 144° und 146°. Nach Borodine*) siedet Bromoform bei 145°. Der Analyse unterworfen gab es folgende Zahlen:

0,398 Grm. Substanz gaben 0,887 Bromsilber.

	Gefunden	Berechnet $CHBr_3$
Br	94,84	94,86.

Bromoform scheint demnach eines der Hauptproducte dieser Reaction zu sein; die erhaltene Menge betrug etwa die Hälfte vom Gewicht des angewendeten Vierfach-Bromkohlenstoffs. Die Lösung, aus welcher das Bromoform durch Destillation entfernt worden war, enthielt viel Bromammonium; durch successive Behandlung mit schwefelsaurem Silber, Baryt und Salzsäure wurden die Bromide in Chloride verwandelt; nach Abscheidung des Chlorammoniums wurde Platinchlorid zugesetzt und so eine kleine Menge von Guanidinplatinchlorid erhalten.

Einwirkung von Alkohol auf Vierfach-Bromkohlenstoff. — Es lag nahe, zu vermuthen, dafs das bei der oben beschriebenen Reaction erhaltene Bromoform unabhängig von dem Ammoniak durch die Wechselwirkung zwischen Alkohol und Bromkohlenstoff gebildet worden sei. Um die Richtigkeit dieser Vermuthung festzustellen, wurde eine alkoholische Lösung von Bromkohlenstoff während 12 Stunden bei 100° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre machte sich ein starker Aldehydgeruch bemerklich und aus den bei der Destillation zuerst übergehenden Theilen wurde durch Wasser Bromoform gefällt. Die Menge des bei dieser Operation erhaltenen Bromoforms betrug etwa $^3/_4$ von der des angewendeten Bromkohlenstoffs; bei der Rectification stellte sich jedoch heraus, dafs es noch wenige Procente unveränderten Bromkohlenstoffs enthielt. Die Bildung von Aldehyd und Bromwasserstoffsäure, die wir schon

*) Kekulé, Lehrbuch II, 145.

früher beobachtet hatten*), zeigt, dafs die Umsetzung in folgender Weise vor sich geht:

$$CBr_4 + C_2H_6O = CHBr_3 + HBr + C_2H_4O.$$

Die erhaltene Menge von Bromoform entspricht dieser Gleichung, welche 76,2 pC. verlangt, während der Versuch 75,0 ergab. Die Hauptwirkung des alkoholischen Ammoniaks auf Vierfach-Bromkohlenstoff ist also unzweifelhaft ähnlich der des reinen Alkohols, woraus sich die geringe Menge von Guanidin, die wir erhielten, erklärt.

Einwirkung von Antimon auf Vierfach-Bromkohlenstoff. — Als diese beiden Stoffe miteinander erhitzt wurden, verlor der Bromkohlenstoff einen Theil seines Broms und bei fortgesetztem Erhitzen entstand eine kohlige Substanz. Diese Ergebnisse ermuthigten nicht zur weiteren Untersuchung.

Wiedergewinnung des Broms aus Rückständen.

Wir erhielten bei dieser Untersuchung eine grofse Quantität Brom in der Form von Rückständen; es war daher für uns eine Sache von einiger Wichtigkeit, eine zweckmäfsigere Methode zur Wiedergewinnung des Broms zu finden, als die Destillation mit Schwefelsäure und Braunstein ist. Nach einigen Versuchen stellte sich die folgende als beste Methode heraus. Die Lösung der alkalischen Bromide wird mit der erforderlichen Menge sauren chromsauren Kali's in Krystallen in eine Retorte gegeben und ein Ueberschufs von Schwefelsäure, die zuvor mit ihrem halben Gewicht Wasser verdünnt wurde, allmälig durch ein Trichterrohr zugefügt. Nachdem die erste heftige Reaction vorüber ist, erwärmt man. Mittelst des sauren chromsauren Kali's läfst sich leicht fast die ganze Menge des Broms wieder erhalten und man läuft nicht Gefahr, dafs die Retorte springt. Erwähnen wollen wir noch den

*) Diese Annalen CLVI, 65.

grofsen Nutzen, der uns beim Arbeiten mit Brom aus der Anwendung des von Stenhouse erfundenen Kohlenrespirators erwuchs; mit diesem Respirator und einer passenden Maske für die Augen kann man selbst in einer stark mit Bromdampf beladenen Luft noch bequem arbeiten.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium in Greifswald.

81. Ueber Toluylenalkohol, Isotoluylenalkohol und Stilbenalkohol;

von *H. Limpricht* und *H. Schwanert.*

In einer von uns 1868 veröffentlichten Abhandlung*) machten wir einige Mittheilungen über den Toluylenalkohol $C_{14}H_{14}O_2$, den wir durch Umwandlung des Bromtoluylens $C_{14}H_{12}Br_2$ in den Essigäther $C_{14}H_{12}(C_2H_3O)_2O_2$ und Kochen des letzteren mit weingeistigem Kali gewonnen hatten. — Eine gleich zusammengesetzte Verbindung, das Hydrobenzoïn, wurde von Zinin**) beim Erhitzen des Benzoïns mit weingeistigem Kali und von demselben Chemiker bei Einwirkung von Zink und Salzsäure auf Bittermandelöl***) gewonnen. Statt mit Zink und Salzsäure brachten Church†), Claus††)

*) Diese Annalen CXLV, 344.
**) Journal für praktische Chemie XCVIII, 495.
***) Diese Annalen CXXIII, 125.
†) Daselbst CXXVIII, 301.
††) Daselbst CXXXVII, 92.

und Ammann*) das Bittermandelöl bei Gegenwart von Wasser mit Natriumamalgam in Berührung und der letztere unterwarf die so gebildeten Producte einer eingehenderen Prüfung.

Wir haben jetzt die Verbindungen von der Zusammensetzung $C_{14}H_{14}O_2$, welche aus dem Bromtoluylen und beim Erhitzen mit weingeistigem Kali aus dem Benzoïn entstehen untersucht, dagegen noch nicht die bei Behandlung des Bittermandelöls mit Zink und Salzsäure oder mit Natriumamalgam und Wasser sich bildenden.

Bromtoluylen wurde mit der erforderlichen Menge essigsauren Silbers und mit Eisessig mehrere Stunden am Rückflufskühler im Oelbade erhitzt, nach vollendeter Zersetzung die vom Bromsilber getrennte Lösung mit Wasser ausgefällt, der Niederschlag wieder mehrere Stunden am Rückflufskühler mit weingeistigem Kali gekocht und nach dem Verdunsten des Weingeistes mit Wasser vermischt. Der nach 24 Stunden gesammelte Niederschlag wurde mit Wasser gewaschen und aus Weingeist umkrystallisirt, wobei sich bald herausstellte, dafs mehrere Verbindungen entstanden waren. Die vollständige Trennung derselben ist uns nicht geglückt, obgleich wir nach und nach mehr als 1 Kilogrm. Bromtoluylen auf angegebene Weise verarbeitet haben. Zuerst bilden sich in der noch ziemlich verdünnten weingeistigen Lösung vollkommen farblose, ziemlich grofse, bald tafelförmige, bald mehr prismatische Krystalle; die durch Verdunsten concentrirte Mutterlauge liefert dann aufser diesen noch sehr leicht lösliche feine Nadeln und zuletzt bleibt eine syrupförmige Mutterlauge, die bei langem Stehen auch noch Krystalle in grofser Menge absetzt, deren vollkommene Trennung und Entfärbung jedoch mit Schwierigkeiten verknüpft ist. Mit Gewifsheit haben wir zwei isome-

*) Zeitschrift für Chemie 1871, 83.

rische Verbindungen erkannt: die am schwersten löslichen grofsen Krystalle, *Toluylenalkohol,* und die sehr leicht löslichen feinen Nadeln, *Isotoluylenalkohol;* die dickflüssige Mutterlauge haben wir noch nicht untersucht.

Toluylenalkohol. — Die Krystalle scheinen dem monoklinen System anzugehören. Die besser ausgebildeten sind rhombische Prismen mit schief angesetzter Endfläche oder auch gröfsere Tafeln. Sie sind schwer in heifsem Wasser, ziemlich leicht in Aether und heifsem Weingeist, viel weniger in kaltem Weingeist löslich. Einen constanten Schmelzpunkt haben wir nicht beobachten können. Bestimmungen desselben mit Material von verschiedenen Darstellungen und nach mehr oder weniger oft wiederholtem Umkrystallisiren, haben ihn zwischen 115° und 146° liegend ergeben. In der Regel wurde schon bei 120° ein Theil der Substanz flüssig, während der Rest in kleinen Krystallen darin herumschwamm und erst bei bedeutender Steigerung der Temperatur schmolz. Seltener trat vollständiges Schmelzen bei der niedrigeren Temperatur ein und nur einige wenige Krystallisationen wurden gewonnen, die erst über 140° plötzlich flüssig wurden. — Für die nahe liegende Vermuthung, mit zwei verschiedenen Verbindungen zu thun zu haben, können wir jedoch genügende Beweise nicht beibringen. Nach dem Umkrystallisiren zeigten Proben mit niedrigerem Schmelzpunkt einen höheren und umgekehrt andere, die einen constanten Schmelzpunkt z. B. 140° besafsen, fingen an nach dem Umkrystallisiren theilweise schon bei einer viel niedrigeren Temperatur, z. B. 120°, flüssig zu werden, kurz die Versuche, eine Zerlegung durch Umkrystallisiren herbeizuführen, hatten keinen Erfolg. Wir erhitzten darauf eine gröfsere Quantität mit nicht constantem Schmelzpunkt in einem Probirrohr so lange auf 120° bis 125°, bis ein Theil flüssig geworden war und das Ungeschmolzene sich zu Boden gesetzt hatte, zerschnitten dann nach dem Erkalten das Rohr so, dafs

eine Trennung dieser beiden Theile bewirkt wurde und krystallisirten jeden für sich aus Weingeist um. Beide zeigten jetzt beim Erhitzen kein wesentlich abweichendes Verhalten, sondern der vorher fest gebliebene Theil zeigte anfangendes Schmelzen bei 120° und war vollständig bei 142° geschmolzen und ebenso verhielt sich der vorher flüssig gewordene Theil. Auch dieser Versuch gab bei mehrfacher Wiederholung kein anderes Resultat, und es scheint fast, dafs der Toluylenalkohol in zwei sehr leicht in einander überführbaren Modificationen vorkommt, die durch verschiedene Schmelzpunkte charakterisirt sind. Ob damit auch Dimorphismus verbunden ist, halten wir für sehr wahrscheinlich, es fehlt uns aber die Gelegenheit, dieses durch Krystallmessungen zur Entscheidung zu bringen.

Alle im Folgenden beschriebenen Versuche sind mit Toluylenalkohol ausgeführt, dessen Schmelzpunkt zwischen den angegebenen Grenzen lag.

Dieselbe Unbeständigkeit des Schmelzpunktes zeigt auch der von diesem Toluylenalkohol sich ableitende Essigäther, der mit Eisessig, Essigsäureanhydrid und Chloracetyl dargestellt wurde.

Toluylenalkohol wurde mit überschüssigem *Eisessig* 3 Stunden auf 180° erhitzt, der Inhalt der Röhren — in welchen sich beim Oeffnen kein Druck zeigte — mit Wasser gefällt und der weiche Niederschlag in heifsem Weingeist gelöst, aus dem in starker Winterkälte zu Drusen vereinigte kurze Prismen krystallisirten. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren schmolzen die bei einer Darstellung gewonnenen genau bei 85°, die von einer andern bei 87° bis 94°.

Schmelzpunkt 85°.

1. 0,301 Grm. lieferten 0,800 Kohlensäure und 0,1725 Wasser.

Schmelzpunkt 87° bis 94°.

2. 0,2905 Grm. lieferten 0,770 Kohlensäure und 0,159 Wasser.

	Berechnet nach der Formel $C_{14}H_{12}(C_2H_3O)_2O_2$		Gefunden 1.	2.
C	216	72,5	72,5	72,3
H	18	6,0	6,3	6,0
O	64	21,5	—	—
	298	100,0.		

Aus der Mutterlauge dieser Krystalle setzte sich beim Verdunsten ein klarer bernsteingelber Syrup ab, der nach längerer Zeit ziemlich hart wurde, aber nicht krystallisirte und bei gelindem Erwärmen wieder erweichte. Vielleicht besteht dieser der Hauptsache nach aus dem Essigäther $C_{14}H_{13}(C_2H_3O)O_2$,

welcher verlangt 75,0 pC. C und 6,2 pC. H.
gefunden wurden 78,8 pC. C und 6,3 pC. H.
und 77,0 pC. C und 6,2 pC. H.

Toluylenalkohol mit überschüssigem *Essigsäureanhydrid* 4 Stunden auf 160° erhitzt und dann weiter behandelt, wie vorhin beschrieben, lieferte feine weifse Nadeln, die einmal den Schmelzpunkt 113°, ein andermal den Schmelzpunkt 98° besafsen.

Schmelzpunkt 113°:

1. 0,276 Grm. lieferten 0,729 Kohlensäure und 0,152 Wasser.

Schmelzpunkt 98°:

2. 0,409 Grm. lieferten 1,085 Kohlensäure und 0,224 Wasser.

	Berechnet nach der Formel $C_{14}H_{12}(C_2H_3O)_2O_2$		Gefunden 1.	2.
C	216	72,5	72,0	72,4
H	18	6,0	6,1	6,0
O	64	21,5	—	—
	298	100,0.		

Aus diesem Essigäther durch Erhitzen mit Weingeist das Acetyl zu entfernen, schlug fehl; nach vierstündiger Einwirkung desselben bei 160° war allerdings beim Oeffnen des Rohrs der Geruch nach Essigsäure-Aethyläther wahrzunehmen, allein beim Verdunsten krystallisirte wieder der Aether

$C_{14}H_{12}(C_2H_3O)_2O_2$ heraus (gefunden 72,2 pC. C und 6,3 pC. H), nie war der bei 113° liegende Schmelzpunkt der zum Versuch angewandten Verbindung auf 100° erniedrigt.

Zu bemerken ist noch, dafs beim Erhitzen des Toluylenalkohols mit Essigsäureanhydrid Nebenproducte, wie beim Erhitzen mit Eisessig, nur in sehr geringer Menge entstanden.

Chloracetyl mit dem Toluylenalkohol zusammengebracht, entwickelt schon bei gewöhnlicher Temperatur unter starkem Aufschäumen Chlorwasserstoff. Nach Aufhören der Reaction wurde noch einige Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt, dann mit Wasser vermischt und der Niederschlag aus Weingeist umkrystallisirt. Es waren zwei Verbindungen entstanden.

Bei 116° schmelzende Nadeln, welche wieder die Zusammensetzung des Essigäthers besafsen :

0,3015 Grm. lieferten 0,798 Kohlensäure und 0,166 Wasser.

	Berechnet nach der Formel $C_{14}H_{12}(C_2H_3O)_2O_2$		Gefunden
C	216	72,5	72,2
H	18	6,0	6,1
O	64	21,5	—
	298	100,0.	

Dann viel leichter lösliche, zu kleinen Drusen vereinigte Nadeln, die schon bei 57° schmolzen. Diese enthielten Chlor und zersetzten sich bei wiederholtem Umkrystallisiren aus Weingeist unter Abnahme des Chlorgehalts.

1. 0,324 Grm. lieferten 0,7965 Kohlensäure und 0,167 Wasser.
   0,292 Grm. lieferten 0,132 Chlorsilber.
2. 0,349 Grm. lieferten 0,8775 Kohlensäure und 0,172 Wasser.
   0,4115 Grm. lieferten 0,179 Chlorsilber.

	Berechnet nach der Formel $C_{18}H_{17}O_3Cl$		Gefunden 1.	Gefunden 2.
C	216	68,2	67,0	68,6
H	17	5,3	5,7	5,4
Cl	35,5	11,2	11,2	10,7
O	48	16,3	—	—
	316,5	100,0.		

Die leichte Zersetzbarkeit ist Grund der theilweise mangelhaften Uebereinstimmung zwischen den gefundenen und berechneten Zahlen; nach mehrmaligem Umkrystallisiren war der Chlorgehalt auf 10,5, 9,0, 8,8 pC. gesunken und nach mehrstündigem Erhitzen mit Weingeist auf 140° war das Chlor vollständig entzogen.

Als der Inhalt dieser Röhren verdunstet wurde, blieb ein mit Toluylenkrystallen durchsetzter Syrup, welcher sich leicht in Weingeist und Aether löste und nach möglichster Trennung vom Toluylen und Trocknen bei 100° lieferte:

82,6 pC. C und 6,3 pC. H; berechnet nach der Formel $C_{30}H_{28}O_3$.
82,6 pC. C und 6,4 pC. H.

Die Bildung des Essigäthers aus Chloracetyl und Toluylenalkohol bedarf keiner Erklärung, die der chlorhaltigen Verbindung kann erfolgt sein nach der Gleichung:

$$C_{14}H_{14}O_2 + 2C_2H_3OCl = C_{18}H_{17}O_3Cl + HCl + H_2O;$$

oder auch aus dem Essigäther durch Einwirkung des Chlorwasserstoffs:

$$C_{18}H_{18}O_4 + HCl = C_{18}H_{17}O_3Cl + H_2O.$$

Auch für die Einwirkung des Weingeistes auf die chlorhaltige Verbindung liefse sich wohl eine Erklärung geben, jedoch wäre sie nur mit Anwendung rationeller Formeln verständlich, und wir müssen gestehen, dafs gerade diese Untersuchung, welche eine grofse Anzahl isomerischer Verbindungen kennen gelehrt hat, uns zu gröfster Vorsicht bei Aufstellung derselben mahnt.

Bei Anwendung der früher von uns gewählten Formel des Toluylenalkohols $\begin{matrix}C(C_6H_5)_2HO\\|\\CH_2HO\end{matrix}$ wäre der Essigäther $\begin{matrix}C(C_6H_5)_2(C_2H_3O)O\\|\\CH_2(C_2H_3O)O\end{matrix}$ und die chlorhaltige Verbindung

$\begin{array}{l} C(C_6H_5)_2(C_2H_3O)O \\ | \\ CHCl(C_2H_3O)O. \end{array}$. Die Einwirkung des Weingeistes auf letztere erfolgte nach der Gleichung

$$2\left[\begin{array}{l} C(C_6H_5)_2(C_2H_3O)O \\ | \\ CHCl(C_2H_3O)O \end{array}\right] + 5\,C_2H_6O$$

$$= \begin{array}{l} C(C_6H_5)_2HO \\ | \\ C(C_2H_5)\diagdown \\ | \qquad\qquad O \\ CH \diagup \\ | \\ C(C_6H_5)_2HO \end{array} + 4\left.\begin{array}{l} C_2H_3O \\ C_2H_5 \end{array}\right\}O + 2\,HCl + 2\,H.$$

Der Weingeist hatte alles Chlor und alles Acetyl fortgenommen und der dabei auftretende Wasserstoff dann einen Theil der neuen Verbindung $C_{30}H_{28}O_3$ in Toluylen übergeführt

$$C_{30}H_{28}O_3 + 6\,H = 2\,C_{14}H_{12} + C_2H_6O + 2\,H_2O,$$

welches auch in ansehnlicher Menge in dem Producte der Reaction aufgefunden wurde.

Schon bei unserer ersten Untersuchung des Toluylenalkohols hatten wir ihn mit *Salpetersäure* in Benzoïn übergeführt*), nichts desto weniger wiederholten wir den Versuch, um nochmals die Eigenschaften dieses Benzoïns mit dem aus dem Bittermandelöl gewonnenen vergleichen zu können. Der Toluylenalkohol wird schon bei gewöhnlicher Temperatur von Salpetersäure von 1,40 spec. Gewicht oxydirt und das nach beendigter Reaction mit Wasser gewaschene und in Weingeist gelöste Product liefert zuerst Krystalle von Benzoïn, dann von Benzil. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren war das Benzoïn vollkommen weifs, zeigte in der Krystallform keine Abweichung von dem Benzoïn aus Bittermandelöl und schmolz bei 133° bis 134°; freilich zeigte aus Bittermandelöl dargestelltes Benzoïn, das gleichzeitig in demselben Oelbade erhitzt wurde, einen um 1 bis 2° Grad höher liegenden

*) Diese Annalen CXLV, 346.

Schmelzpunkt, aber zahlreiche Versuche*) haben gelehrt, dafs kaum nachweisbare Verunreinigungen den bei 137° liegenden Schmelzpunkt des Benzoïns leicht um einige Grad herunter bringen.

Brom wirkt auf den Toluylenalkohol in ätherischer Lösung nur langsam ein; bei freiwilligem Verdunsten des Aethers bleibt ein Rückstand, der beim Auskochen mit Weingeist Bromtoluylen (Schmelzpunkt 230°) hinterläfst, während die weingeistige Lösung neben wenig Bromtoluylen noch Benzil enthält. Die Gleichung

$$2\,C_{14}H_{14}O_2 + 4\,Br = C_{14}H_{12}Br_2 + C_{14}H_{10}O_2 + 2\,H_2O + 2\,HBr$$

giebt ein Bild dieser Reaction.

Eine Lösung von *Kalihydrat in Weingeist* oder von *Natrium in Weingeist* wirkt auf den Toluylenalkohol erst bei einer 180° übersteigenden Temperatur ein. — Wird 4 bis 6 Stunden auf 180° bis 200° erhitzt, so zeigt sich beim Aufblasen der Röhren Druck, von der Entwickelung eines brennbaren Gases herrührend, der Röhreninhalt giebt auf Zusatz von Wasser einen Niederschlag und die nach 24 Stunden davon getrennte und durch Erwärmen von Weingeist befreite Flüssigkeit liefert beim Ansäuern mit Salzsäure eine zweite Fällung.

Der mit Wasser gefällte Niederschlag enthält Toluylen, und zwar um so mehr, je länger und höher mit dem Natriumalkoholat erhitzt wurde und eine nicht krystallisirende dickflüssige Verbindung. Der in Weingeist gelöste Niederschlag setzt zuerst das Toluylen, dann diese nicht krystallisirende Verbindung ab, welche schwierig ganz von jenem befrei werden kann. Am besten gelingt dieses bei Winterkälte, bei welcher in der dicken Masse allmälig Toluylenkrystalle sich ausbilden, die bei Behandlung mit wenig kaltem Weingeist

*) Diese Annalen CLV, 89.

ungelöst bleiben; nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation gab die ätherische Lösung mit Brom keinen Niederschlag von Bromtoluylen mehr. Das dickflüssige gelbe Oel löst sich sehr leicht in Weingeist und Aether, wird bei 100° dünnflüssig und entwickelt angenehm nach Geranium riechende Dämpfe. Zwei Proben von verschiedener Darstellung herrührend lieferten

1. 83,7 pC. C und 7,4 pC. H
2. 83,3 pC. C und 7,7 pC. H,

eine annehmbare Formel läfst sich hieraus nicht berechnen.

Der auf Zusatz von Salzsäure entstandene Niederschlag in Aether gelöst schied beim Verdunsten des Aethers einen mit Krystallen durchsetzten dicken Syrup ab. Die durch Abpressen und Umkrystallisiren gereinigten Krystalle waren Benzinsäure; der Syrup konnte in einen zur Analyse hinreichenden Grad der Reinheit nicht gebracht werden.

Verdünnte Schwefelsäure (20 pC.) verwandelt den Toluylenalkohol bei $^1/_2$ bis 1 stündigem Kochen in die Verbindung $C_{14}H_{12}O$. Nach dem Waschen mit Wasser bildet sie zuerst ein Harz, das sich aus weingeistiger Lösung entweder wieder harzig, oder aber in Krystallen absetzt. Sollte die Abscheidung in harziger Form erfolgen, so kann die Umwandlung in Krystalle durch Auflösen in Aetherweingeist und starkes Umrühren mit einem Glasstabe bewirkt werden. Aus der letzten Mutterlauge dieser Krystalle setzt sich eine dickflüssige Verbindung von gleicher Zusammensetzung wie die Krystalle ab, die auf keine Weise zum Krystallisiren zu bringen ist, jedoch mit Wasserdämpfen, wenn auch schwierig, überdestillirt werden kann. Auch beim Erhitzen des Toluylenalkohols mit verdünnter Schwefelsäure in einer mit Kühlapparat versehenen Digerirflasche geht eine geringe Menge dieser Verbindung über, die man durch Schütteln mit Aether dem Wasser entzieht und dann durch Verdunsten des Aethers gewinnt.

Die Krystalle bestehen aus glasglänzenden kleinen Nadeln, lösen sich leicht in Aether und kochendem Weingeist, viel weniger in kaltem Weingeist und schmelzen bei 95° :

1. 0,381 Grm. lieferten 1,192 Kohlensäure und 0,214 Wasser.

Der beim Verdunsten der Mutterlauge dieser Krystalle bleibende Syrup :

2. 0,360 Grm. lieferten 1,1125 Kohlensäure und 0,197 Wasser.

Dieser Syrup mit Wasserdämpfen überdestillirt :

3. 0,323 Grm. lieferten 1,0083 Kohlensäure und 0,181 Wasser.

	Berechnet nach der Formel $C_{14}H_{12}O$		Gefunden		
			1.	2.	3.
C	168	85,6	85,3	84,3	85,1
H	12	6,1	6,2	6,0	6,2
O	16	9,3	—	—	—
	196	100,0.			

Die Krystalle $C_{14}H_{12}O$ werden in weingeistiger Lösung bei dreitägiger Behandlung mit Natriumamalgam nicht verändert. Mit Natriumalkoholat vier Stunden auf 170° erhitzt war auch keine Einwirkung erfolgt, beim Erhitzen auf 200° zeigte sich dagegen beim Oeffnen des Rohrs Druck. Es wurde die organische Substanz aus der weingeistigen Lösung durch Wasser vollständig gefällt (Salzsäure brachte im Filtrat nach Verdunstung des Weingeistes keinen Niederschlag mehr hervor) und in Weingeist gelöst, aus dem zuerst wieder die Krystalle $C_{14}H_{12}O$ mit dem Schmelzpunkt 95° anschossen und nur aus der letzten Mutterlauge ein Syrup sich abschied. — Brom wirkt mit Heftigkeit auf die Krystalle $C_{14}H_{12}O$ ein, auch beim Eintropfen in die Lösung in heifsem Eisessig verschwindet die Farbe des Broms sogleich. In beiden Fällen entsteht in gröfster Menge Bromtoluylen und ferner eine nicht krystallisirende, in Weingeist leicht lösliche syrupartige Verbindung. Chloracetyl mit $C_{14}H_{12}O$ mehrere Stunden auf 130° erhitzt bildete damit Krystalle (Schmelzpunkt 185°) in sehr geringer Menge und ein braunes Harz; beide wurden nicht genauer untersucht.

Isotoluylenalkohol. Es ist oben erwähnt, dafs das mit weingeistigem Kali zerlegte essigsaure Toluylen zuerst grofse solide Krystalle des Toluylenalkohols und dann feine leicht lösliche Nadeln des Isotoluylenalkohols lieferte. Obgleich diese in nicht geringer Menge auftraten, ist ihre Abscheidung aus der dicken Mutterlauge doch mit grofsen Schwierigkeiten verknüpft. Man gelangt, wenn auch mit bedeutendem Verlust, am schnellsten zum Ziele durch Abpressen und häufiges Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist; dabei scheiden sich immer noch solide, durch Auslesen zu entfernende Krystalle des Toluylenalkohols aus, und nicht eher kann man von der Reinheit der Verbindung überzeugt sein, als bis sie sich rasch und ohne Rückstand in sehr wenig starken Weingeists schon in der Kälte löst.

Der Isotoluylenalkohol krystallisirt aus starkem Weingeist in sehr feinen farblosen Nadeln, aus sehr verdünntem Weingeist in kleinen Blättchen und schmilzt bei 96° :

1. 0,2645 Grm. lieferten 0,762 Kohlensäure und 0,158 Wasser.
2. 0,277 Grm. lieferten 0,7975 Kohlensäure und 0,169 Wasser.

	Berechnet nach der Fomel $C_{14}H_{14}O_2$		Gefunden	
			1.	2.
C	168	78,5	78,7	78,5
H	14	6,5	6,6	6,7
O	32	15,0	—	—
	214	100,0.		

Wegen der geringen Menge des uns zu Gebote stehenden reinen Materials mufsten wir die Versuche damit sehr einschränken.

Mit *Essigsäureanhydrid* wurde 2 Stunden auf 160° erhitzt, dann mit Wasser gefällt und aus Weingeist umkrystallisirt. Zuerst schossen weifse Nadeln an, die bei 135° schmolzen, darauf setzte sich ein Oel ab, das allmälig krystallinisch erstarrte und nun beim Umkrystallisiren bei 96° schmelzende, den vorigen sehr ähnliche Nadeln lieferte.

Schmelzpunkt 135°.

1. 0,201 Grm. lieferten 0,529 Kohlensäure und 0,114 Wasser. Schmelzpunkt 96°.

2. 0,1885 Grm. lieferten 0,4985 Kohlensäure und 0,1065 Wasser.

	Berechnet nach der Formel $C_{14}H_{12}(C_2H_3O)_2O_2$		Gefunden	
			1.	2.
C	216	72,5	71,8	72,1
H	18	6,0	6,3	6,2
O	64	21,5	—	—
	298	100,0.		

Es waren also zwei isomerische Verbindungen von der Zusammensetzung des Essigsäure-Toluylenäthers entstanden.

Der Isotoluylenalkohol wurde ½ Stunde mit *verdünnter Schwefelsäure* (20 pC.) erhitzt und das mit Wasser gewaschene Product in Weingeist gelöst. Dieser gab beim Verdunsten ein Oel, das beim Anrühren mit Aetherweingeist sehr wenige bei 95° schmelzende Krystalle abschied. Wahrscheinlich war dieses die oben beschriebene Verbindung $C_{14}H_{12}O$, welche auf eine Verunreinigung des Isotoluylenalkohols mit noch etwas Toluylenalkohol schliefsen liefs. Die Hauptmenge blieb ölig und besafs eine der Formel $C_{14}H_{12}O$ nahe kommende Zusammensetzung.

0,280 Grm. lieferten 0,866 Kohlensäure und 0,160 Wasser.

	Berechnet nach der Formel $C_{14}H_{12}O$		Gefunden
C	168	85,6	84,4
H	12	6,1	6,3
O	16	8,3	—
	196	100,0.	

Beim Behandeln des Isotoluylenalkohols mit Salpetersäure von 1,40 spec. Gewicht entsteht Benzoïn; die nach dem Umkrystallisiren vollkommen weifsen Nadeln schmolzen bei 135°.

Stilbenalkohol. — Die Verbindung $C_{14}H_{14}O_2$, welche beim Erhitzen des Benzoïns mit weingeistigem Kali neben einer grofsen Anzahl anderer Verbindungen entsteht, nennen wir Stilbenalkohol und reserviren den Namen Hydrobenzoïn, welcher

ihr zuerst von Zinin beigelegt wurde, für die aus dem Bittermandelöl bei Einwirkung von Wasserstoff sich bildende Verbindung.

Die Ausbeute an Stilbenalkohol aus dem Benzoïn ist ziemlich gering; wir haben, um das zu unseren Versuchen erforderliche Material zu gewinnen, das aus mehreren Pfunden Bittermandelöl erhaltene Benzoïn verarbeiten müssen. Das Benzoïn wird mit weingeistigem Kali entweder 5 bis 6 Stunden in Digerirflaschen auf dem Wasserbade, wobei von Zeit zu Zeit der verdunstete Weingeist ersetzt werden mufs, oder kürzere Zeit in zugeschmolzenen Röhren auf 150° erhitzt. Das Product wird mit einer grofsen Menge Wasser vermischt und der nach 12 Stunden gesammelte Niederschlag in Weingeist gelöst, aus dem sich zuerst Krystalle des Stilbenalkohols absetzen, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren vollkommen rein sind *).

Der Stilbenalkohol krystallisirt in ziemlich grofsen vierseitigen tafelförmigen Prismen; so viel sich ohne Messungen feststellen läfst, gehören sie dem orthorhombischen System an und betragen die Winkel 60 und 120°. Er ist in Aether und heifsem Weingeist leicht, viel weniger in kaltem Weingeist und sehr schwer in Wasser löslich. Sein Schmelzpunkt liegt constant bei 132°.

Der Stilbenalkohol liefert bei 2stündigem Erhitzen mit *Eisessig* auf 170° die beiden Essigsäureverbindungen $C_{14}H_{12}(C_2H_3O)_2O_2$, bei 135° schmelzende Nadeln und $C_{14}H_{13}(C_2H_3O)O_2$, bei 77° schmelzende zu Warzen vereinigte Nadeln. Wird der Inhalt der Röhren mit Wasser vermischt, so krystallisirt aus der weingeistigen Lösung des Niederschlags zuerst die bei 135°, zuletzt die bei 77° schmelzende Verbindung.

Bei 77° schmelzende Nadeln :

---

*) Vgl. diese Annalen CLV, 96.

0,2525 Grm. lieferten 0,696 Kohlensäure und 0,151 Wasser.

	Berechnet nach der Formel $C_{14}H_{12}(C_2H_3O)O_2$		Gefunden
C	192	75,0	75,1
H	16	6,2	6,2
O	48	18,8	—
	256	100,0.	

Mit *Essigsäureanhydrid* 2 Stunden auf 170° erhitzt verwandelt sich der Stilbenalkohol vollständig in die Verbindung $C_{14}H_{12}(C_2H_3O)_2O_2$ mit dem Schmelzpunkt 135°.

0,377 Grm. lieferten 0,999 Kohlensäure und 0,2135 Wasser.

	Berechnet nach der Formel $C_{14}H_{12}(C_2H_3O)_2O_2$		Gefunden
C	216	72,5	72,3
H	18	6,0	6,3
O	64	21,5	—
	298	100,00.	

Chloracetyl wirkt auf den Stilbenalkohl schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Chlorwasserstoffentwickelung ein. Das mit Wasser gewaschene Product lieferte aus weingeistiger Lösung wieder die bei 135° schmelzenden Nadeln $C_{14}H_{12}(C_2H_3O)_2O_2$ und nur aus der letzten Mutterlauge wurden wenige Tropfen eines nicht weiter untersuchten Oels gewonnen.

Beim Vermischen der noch warmen Lösung des Stilbenalkohols in Eisessig mit *Brom* verschwand die Farbe desselben langsam, nach 24 Stunden hatten sich Krystalle von Bromtoluylen abgeschieden und in der davon filtrirten Flüssigkeit brachte Wasser einen Niederschlag hervor, der in Weingeist gelöst Krystalle von Benzil absetzte. Nebenproducte waren kaum entstanden. Die Gleichung für diese Zersetzung ist:

$$2\,C_{14}H_{14}O_2 + 4\,Br = C_{14}H_{12}Br_2 + C_{14}H_{10}O_2 + 2\,H_2O + 2\,HBr.$$

Nach einstündigem Erhitzen des Stilbenalkohols mit *Natriumalkoholat* und Weingeist auf 180° zeigte sich beim Oeffnen des Rohrs starker Druck. Der Inhalt gab mit Wasser

einen aus Toluylenhydrat und Toluylen bestehenden Niederschlag und Salzsäure fällte aus dem Filtrat reine Benzoësäure. — Beim Behandeln des mit Wasser entstandenen Niederschlags mit sehr wenig kaltem Weingeist bleibt das Toluylen ungelöst, und die weingeistige Lösung setzt beim Verdunsten lange glasglänzende, bei 62° schmelzende Nadeln des Toluylenhydrats ab.

0,2355 Grm. lieferten 0,732 Kohlensäure und 0,1535 Wasser.

	Berechnet nach der Formel $C_{14}H_{14}O$		Gefunden
C	168	84,8	84,7
H	14	7,1	7,2
O	16	8,1	—
	198	100,0.	

Die erste Zerlegung des Stilbenalkohols mit Natriumalkoholat erfolgt nach der Gleichung

$$3\,C_{14}H_{14}O_2 = 2\,C_{14}H_{14}O + 2\,C_7H_6O_2 + H_2;$$

das Toluylenhydrat zerfällt dann weiter unter Einflufs des Natriumalkoholats, wie wir schon früher nachgewiesen haben *) in Toluylen und Wasser:

$$C_{14}H_{14}O = C_{14}H_{12} + H_2O.$$

Der Stilbenalkohol giebt bei $^1/_2$stündigem Kochen mit *verdünnter Schwefelsäure* die Verbindung $C_{14}H_{12}O$, welche in kaltem Weingeist ziemlich schwer, in heifsem leichter löslich ist, und daraus in glasglänzenden, bei 125° schmelzenden Nadeln krystallisirt. In der Mutterlauge dieser Krystalle bleibt ein Oel.

0,355 Grm. der Krystalle lieferten 1,107 Kohlensäure und 0,2005 Wasser.

	Berechnet nach der Formel $C_{14}H_{12}O$		Gefunden
C	168	85,6	85,4
H	12	6,1	6,2
O	16	8,3	—
	196	100,0.	

*) Diese Annalen CLV, 65.

Diese Krystalle werden in weingeistiger Lösung von Natriumamalgam nicht verändert. Von Brom werden sie in trockenem Zustande und in essigsaurer Lösung leicht zersetzt, das Hauptproduct der Zersetzung ist Bromtoluylen.

In der vorliegenden Untersuchung haben wir wenigstens drei isomerische Verbindungen der Formel $C_{14}H_{14}O_2$ kennen gelehrt :

1) Den *Toluylenalkohol* aus Bromtoluylen, bei 115 bis 146° schmelzend, der vielleicht noch ein Gemenge zweier Verbindungen ist.

2) Den bei 96° schmelzenden *Isotoluylenalkohol* derselben Abstammung.

3) Den *Stilbenalkohol* aus dem Benzoïn mit weingeistigem Kali, mit dem Schmelzpunkt 132°.

Mit diesem letzteren scheint das Hydrobenzoïn Ammann's *) identisch, dafür spricht der Schmelzpunkt 132°,5. Das Isohydrobenzoïn desselben Chemikers entspricht dagegen keiner der von uns untersuchten Verbindungen.

Aufser in der Krystallform, Löslichkeit und im Schmelzpunkt giebt sich auch in den meisten Metamorphosen die Verschiedenheit zu erkennen. Vergleichen wir nur den Toluylenalkohol und Stilbenalkohol und lassen den Isotoluylenalkohol, weil noch zu wenig untersucht, unberücksichtigt, so finden wir bei dem Stilbenalkohol die Zersetzungen glätter verlaufend und besser charakterisirte Producte auftreten, als bei dem Toluylenalkohol.

Mit Eisessig, Essigsäureanhydrid und Chloracetyl bildete der Stilbenalkohol immer die constant bei 135° schmelzende Verbindung $C_{14}H_{12}(C_2H_3O)_2O_2$ und fast keine Nebenproducte, aufser einmal die ebenfalls krystallisirende Verbindung $C_{14}H_{13}(C_2H_3O)O_2$. Aus dem Toluylenalkohol wurden Verbindun-

*) Zeitschrift für Chemie 1871, 84.

gen gewonnen, die auch die Zusammensetzung $C_{14}H_{12}(C_2H_3O)_2O_2$ besafsen, aber im Schmelzpunkt variirten, zugleich aber ölförmige Producte in ziemlich grofser Menge und bei Einwirkung des Chloracetyls noch die Verbindung $C_{18}H_{17}O_3Cl$.

Brom zerlegte beide Alkohole in Bromtoluylen und Benzil.

Weingeistiges Kali zerlegte den Stilbenalkohol in Benzoësäure und Toluylenhydrat, das bei länger dauernder Einwirkung in Toluylen und Wasser zerfällt. Der Toluylenalkohol lieferte als Hauptproduct einen nicht krystallisirenden Syrup, aus dem Toluylen und Benzoësäure, aber nie Toluylenhydrat abgeschieden werden konnte. Gerade dieser Versuch wurde sehr oft mit verschiedenen Modificationen wiederholt, ohne ein anderes Resultat zu geben.

Der Stilbenalkohol lieferte mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt Nadeln $C_{14}H_{12}O$, die bei 125° schmolzen, der Toluylenalkohol Nadeln von gleicher Zusammensetzung, die bei 95° schmolzen. Diese Reaction scheint uns am Geeignetsten, Stilbenalkohol und Toluylenalkohol von einander zu unterscheiden, wenn auch nur geringe Mengen, z. B. 0,5 Grm., zur Disposition stehen. Mit diesen Verbindungen ist das bei 54° schmelzende Toluylenoxyd isomer, welches wir schon früher *) beschrieben haben, das sich aber gegen alle Reagentien ganz verschieden von jenem verhält.

Wir verzichten darauf, die Constitution der von uns untersuchten Verbindungen durch rationelle Formeln auszudrücken, weil die bekannten Thatsachen zur Erklärung der Isomerie nicht ausreichen, weshalb auch die früher von uns in dieser Richtung gemachten Versuche als verfrüht erscheinen.

Greifswald, den 11. October 1871.

---

*) Diese Annalen CLV, 59.

Ueber eine wesentliche Verbesserung in der Methode der fractionirten Destillation;

von *Eduard Linnemann.*

(Die hierzu gehörige Tafel I ist irrthümlich mit Bd. CLXI bezeichnet.)

Bei einem Vergleiche der in der technischen Praxis in Verwendung stehenden Apparate zum Zwecke der Reinigung organischer Flüssigkeiten durch fractionirte Destillation und den entsprechenden, bei wissenschaftlichen Arbeiten im Gebrauche befindlichen Instrumenten, läfst sich nicht läugnen, dafs das Laboratorium des Gelehrten weit hinter den Arbeitsstätten der Industrie zurückgeblieben ist.

Das Princip der vorzüglichsten in dieser Richtung in Verwendung stehenden Apparate, der sogenannten Dephlegmatoren, ist, dafs der aus der siedenden Flüssigkeit aufsteigende Dampf örtlich zur theilweisen Verdichtung veranlafst wird, während die aus der siedenden Flüssigkeit nachfolgenden Dämpfe gezwungen sind, durch diese bereits verdichtete Flüssigkeit hindurch zu gehen und so gewissermafsen *gewaschen* werden.

Der bis jetzt bei wissenschaftlichen Arbeiten ausschliefslich in Verwendung kommende gläserne Destillationsaufsatz mit oder ohne kugelförmig erweiterte Räume, leistet nicht entfernt dasselbe, da das Princip der Dephlegmatoren bei ihm nicht zur Anwendung kommt.

Es ist mir nun in einfacher Weise gelungen, diese Glasaufsätze durch Einschiebung mehrerer fingerhutartiger Näpfchen von Platindrahtnetz in Dephlegmatoren zu verwandeln.

Der Versuch lehrt, dafs die Condensation der Dämpfe in einem solchen Apparate eine viel bedeutendere ist. Nicht nur in jeder Masche des Metallnetzes verdichtet sich ein Flüssigkeitshäutchen, sondern in gröfserer Menge Flüssigkeit in jedem Näpfchen, und noch bedeutendere Mengen verdichteter Flüs-

sigkeit sammeln sich in den kugelförmig erweiterten Räumen des Glasaufsatzes an, welche Kugeln man zweckmäfsig nach je zwei bis drei Näpfchen anbringt.

Durch diese verdichtete Flüssigkeit mufs aber der von unten aus der siedenden Flüssigkeit aufsteigende Dampf dringen, soll er später, aus der oben seitlich befindlichen Dampfabflufsröhre des Aufsatzes, behufs Verdichtung im Kühler, entweichen.

Alle Verhältnisse bei diesem Apparate sind so gewählt, dafs sich in den Näpfchen und Kugeln des Aufsatzes während des Siedens mehr Flüssigkeit verdichtet, als durch die Maschen des Metallnetzes in's Siedegefäfs zurückfliefsen kann. Eine periodische Unterbrechung des Siedens durch momentane Wegnahme der Flamme ist deshalb während der Destillation öfters erforderlich. Noch rascher wird das Zurückfliefsen der in den Näpfchen und Kugeln angesammelten, die höher siedenden Antheile enthaltenden Flüssigkeit bewirkt, wenn man gleichzeitig mit Wegnahme der Flamme den die Dämpfe enthaltenden Theil des Siedegefäfses durch Anblasen abkühlt. Durch das fortwährende Zurückschaffen der leichter verdichtbaren Antheile, durch das fortwährende Waschen der frischen Dämpfe mit bereits verdichteter Flüssigkeit werden alle Vortheile der Dephlegmatoren erreicht, und die Wirkung des Apparates ist in einzelnen Fällen überraschend gegen die Leistungen der früheren Apparate.

Durch die nothwendig häufige Unterbrechung der Destillation wird dieselbe zwar gegen früher langwieriger, der Zeitaufwand wird aber durch gröfsere Reinheit des Destillates aufgewogen. Auch sind im Allgemeinen gröfsere Quantitäten von Flüssigkeit erforderlich, als bei den älteren Apparaten; aber vielseitige Versuche lehrten, dafs mit kleinen Mengen von Flüssigkeiten überhaupt kein sicheres Resultat gewonnen werden kann und mit den alten Apparaten eben noch weniger.

Der Werth des Platindrahtnetzaufsatzes ist ein zweifacher. Erstens ermöglicht er die Reinigung organischer Flüssigkeiten durch „fractionirte Destillation“ in einer Vollkommenheit, wie sie bis jetzt nicht erreicht werden konnte. Zweitens giebt er den Siedepunktsbestimmungen organischer Flüssigkeiten hierdurch und dadurch, dafs er alle sogenannten „Ueberhitzungserscheinungen“ vollständig beseitigt, einen Genauigkeitswerth, welcher denselben bis jetzt fehlte.

Einige wenige Versuche überzeugen, dafs die zwischen der unregelmäfsig siedenden Flüssigkeit und der Thermometerkugel liegenden Metallmassen durch ihre kühlende und verdichtende Wirkung jedes ruckweise Steigen des Quecksilberfadens verhindern und alle Erscheinungen der sogenannten *Ueberhitzung der Dämpfe* paralysiren. Eine hinreichend fortgesetzte Reinigung durch Fractioniren, wobei die einzelnen Fractionen dem *Gewichte* nach bestimmt werden, um so die *Hauptfraction* zu finden, und diese nur dann als rein angenommen wird, wenn sie auch bei wiederholter Destillation nur so viel an Gewicht verliert, als der durchschnittliche Destillationsverlust ausmacht, im Vereine mit der erst erwähnten Thatsache reduciren die Unsicherheit in der Bestimmung der Siedepunkte erfahrungsgemäfs im Durchschnitte auf 0,09° C.

Bei solchen mit Hülfe des Platindrahtnetzaufsatzes als rein dargestellten Substanzen darf als Merkzeichen angenommen werden, dafs wenn einmal nach vollständiger Erwärmung aller Theile des Apparates und der Thermometerkugel eine Constanz im oberen Niveau des Quecksilberfadens erreicht ist, das Thermometer sich über diese Grenze auch bis zum letzten Tropfen kaum merklich mehr erhebt, sondern sofort fällt, sobald die Menge der im Destillationsgefäfse vorhandenen, dort natürlich bereits überhitzten Dämpfe nicht mehr ausreicht, um Flüssigkeit überdestilliren zu lassen. Der verdichtete Rück-

stand für sich unter möglichst gleichen Verhältnissen in kleineren Apparaten destillirt, geht dann immer fast vollständig noch bei der gleichen Temperatur über.

Da ich den nachfolgenden Versuchen, welche zunächst nur eine Illustration über Verwerthung des Platindrahtnetzaufsatzes abgeben sollen, in anderer Richtung noch Werth beilege, und dieselben Apparate zur Reindarstellung und Siedepunktsbestimmung der normalen Propyl- und Butylverbindungen dienten, so finde eine genaue Beschreibung der Apparate hier Platz.

Ich habe drei verschiedene Platindrahtnetzaufsätze im Gebrauch, deren Dimensionen durch Fig. 1, 2, 3, Tafel I wiedergegeben werden und sich auf Millimeter verstehen. Der oberste erweiterte Raum dient zur Aufnahme der Thermometerkugel. Das Platindrahtnetz, aus welchem die Näpfchen geformt wurden und welches die Firma G. Lenoir in Wien, wenn ich nicht irre, noch vorräthig hat, ist aus etwa pferdehaardickem Platindraht geflochten und die Maschen circa 0,75 □ Millimeter grofs. Die Näpfchen formt man sich leicht aus quadratischen Stückchen des Netzes durch Einpressen in eine aus Buxbaumholz gefertigte Form mittelst Stempel, wobei sie leicht die Form Fig. 4, Tafel I bekommen und in ihrem Kaliber der Aufsatzröhre entsprechen. Der etwas aufgebogene obere Rand a bewirkt hinreichende Federung, um die Näpfchen durch blofses Einschieben in die Aufsatzröhren am Orte ihrer Bestimmung verweilen zu lassen.

Aufsatz Nr. 1 mit 8 Platindrahtnäpfchen wurde bei Substanzen mit einem Siedepunkte bis 150° C.; Nr. 2 mit 6 Näpfchen am häufigsten, und zwar für Substanzen mit einem Siedepunkte bis zu 180° C. bei etwas kleineren Quantitäten, und Nr. 3 mit 5 Näpfchen für Substanzen mit einem Siedepunkte bis zu 250 C. in Anwendung gebracht. Bei noch höher siedenden oder besonders dickflüssigen Substanzen bringt

man an den Näpfchen bei b rechts und links je einen schmalen spaltförmigen Einschnitt an, um das Zurückfliefsen der verdichteten Flüssigkeit zu erleichtern. Das Reinigen dieser Apparate geschieht rasch und leicht ohne Entfernung der Platinnäpfchen durch Auswaschen mit Alkohol, mit Aether, durch hinreichendes Erhitzen des Apparates und Ausblasen desselben mit dem Gebläse bis zum vollständigen Trocknen. Diese Operation mufs ziemlich häufig ausgeführt werden, z. B. wenn eine niedrigere Fraction nach einer höheren fractionirt werden soll und in den Maschen noch von der hochsiedenden Fraction vorhanden ist.

Bei allen Siedepunktsbestimmungen, welche hier im Anhange mitgetheilt sind oder in der Fortsetzung der Untersuchung über den Aufbau der Fettalkohole aus ihren Anfangsgliedern noch mitgetheilt werden, wurde ausschliefslich ein und dasselbe Thermometer benutzt. Es waren überhaupt nur zwei Thermometer im Gebrauche. Thermometer Nr. I, ein Glasstabthermometer mit Theilung bis zu 330° C., und Thermometer Nr. II bis 100° C., dessen Theilung sich auf einer Milchglastafel im Inneren der äufseren Röhre befand. Beide Thermometer von Geifsler verfertigt, waren aus vielen anderen ausgesucht. Bei beiden war die Auskochung und der Hohlraum der Capillarröhre tadellos, die Theilung mittelst eines Rohrlineals und eines feinen Stellzirkels, auf das Sorgfältigste ausgemessen, war vollkommen gleichmäfsig. Da die Normalpunkte indessen, namentlich bei Nr. I, nicht stimmten, so konnte die Theilung bei beiden nur als eine willkürliche benutzt werden. Alle Ablesungen am Thermometer bei fractionirten Destillationen und Siedepunktsbestimmungen wurden mittelst Fernrohr aus einer Entfernung von 6 bis 10 Fufs vorgenommen, und da die Entfernung der Theilstriche an Nr. I 1,2 Millimeter betrug, man ferner auch bei nur geringer Uebung leicht mit Sicherheit $^1/_4$ Theilstrich durch Schätzung richtig ablesen konnte, so war somit ein directer „Ablesungsfehler" nicht höher als 0,12° C zu schätzen.

Der Nullpunkt des Thermometers Nr. I wurde, wenn sich dasselbe ganz bis zur Marke in fünf bis acht Pfund schmelzendem Schnee befand, wiederholt übereinstimmend beim Ablesen mit dem Fernrohre zu + 1,25° der Theilung gefunden. Der Nullpunkt des Thermometers Nr. II unter gleichen Umständen bei

— 0,9° der Theilung. Die Siedepunktsbestimmungen des Wassers aus Eisengefäßen mit darin befindlichem Platin und langem Glasaufsatz, mit oder ohne Platindrahtnetznäpfchen vorgenommen, ergab, wenn der Quecksilberfaden ganz in Dampf war, bei Ablesungen mittelst Fernrohr für Thermometer Nr. I: a) bei + 19° C. Lufttemperatur und 733 MM. Luftdruck = 100,00; b) bei + 16° C. Lufttemperatur und 738 MM. Druck = 100,33; c) bei + 16° Lufttemperatur und 737,5 MM. Druck = 100,33. Aus dem Mittel dieser drei Daten berechnet sich die Correctionsformel für Thermometer Nr. I zu $x = \frac{z - 1{,}25}{0{,}9986}$, wenn z die directe Angabe auf der Theilung des Thermometers, x die controlirte oder wahre Angabe in Centigraden bedeutet. Bei Thermometer Nr. II, welches nur sehr selten zu Siedepunktsbestimmungen, meist aber zur Bestimmung der Temperatur des äußeren Quecksilberfadens diente, wurde der Siedepunkt des Wassers a) bei + 16° C. Lufttemperatur und 738,5 MM. Druck zu 99,5° und b) bei + 19° C. Lufttemperatur und 733 MM. Druck zu 99,25° gefunden. Die Correctur ist somit für dieses Thermometer sehr klein und wird durch nachfolgende Gleichung bewirkt $x = \frac{z + 0{,}1}{1{,}0038}$.

Als Siedegefäß dienten stets Glaskolben mit nicht zu kurzem Halse. Kolben und Aufsatz waren bei Siedepunktsbestimmungen stets mit Kork verbunden. In der siedenden Flüssigkeit befanden sich stets eine reichliche Menge Abfälle, d. h. Schnitzel des Platindrahtnetzes, wodurch eine sehr gleichmäßiges Sieden bewirkt wird. Die Siedegefäße waren vor dem Gebrauche mit Alkohol ausgewaschen und dann stark erhitzt mit Luft trocken geblasen. Die Angabe „Thermometer im Dampf" bezieht sich nicht auf die Stelle, an welcher das Thermometer durch den Kork ging, welcher es im Destillationsaufsatz befestigte, sondern auf die Stelle, bis zu welcher der Beobachtung nach die Dämpfe am Thermometer auch wirklich emporstiegen, was man leicht an der sich dort verdichtenden und herunterfließenden Flüssigkeit richtig erkennen kann. Die Correctur für den außerhalb des Dampfes stehenden Theil des Quecksilberfadens wurde nach der in Limpricht's organischer Chemie 1860 abgedruckten Reductionstabelle von Kopp berechnet. Die Reduction der so erhaltenen corrigirten Siedepunkte auf den Normaldruck von 760 MM. wurde mit wenigen Ausnahmen, wo nähere Ermittelungen vorliegen, mit 0,1° C. für je 2,7 MM. berechnet.

Die nachfolgenden Versuche geben nicht nur ein Bild über die Art der Verwendung und Verwerthung des Platindrahtnetzaufsatzes und der damit zu erzielenden Resultate; sie heben auch viele Punkte, auf welche ich beim Fractioniren Werth lege, als bewährte Erfahrungen hervor.

Die ermittelten Siedepunkte, namentlich der Aethylverbindungen, werden, mit den betreffenden Beobachtungen an normalen Propyl- und Butylverbindungen zusammengestellt, schliefslich einen interessanten Einblick in die Siedepunktsdifferenzen homologer Reihen gewähren.

Ferner finden fast alle hier als rein dargestellte und beschriebene Verbindungen Verwendung als Rohmaterial in der Fortsetzung der Untersuchung über den Aufbau der Fettalkohole aus ihren Anfangsgliedern, und das Vorliegende steht also in mehr als einer Beziehung im innigsten Zusammenhange mit dieser Untersuchung, für welche es gewissermafsen als Vorbereitung dienen mag.

I. Reindarstellung und Siedepunktsbestimmungen einiger der wichtigsten Aethylverbindungen.

Jodäthyl.

Als Rohmaterial zur Darstellung des Jodäthyls diente ein fuselfreier gewöhnlicher hochgradiger Weingeist, der in bekannter Weise mittelst Jod und weifsem Phosphor in Jodür umgewandelt wurde. Das Jodür wurde aus dem Wasserbade abdestillirt, mit sehr reichlichen Mengen von Wasser gewaschen, mit etwas Wasser und Jod (zur Zerstörung von Phosphorverbindungen) destillirt, mit etwas Kalilauge und Wasser gewaschen, nochmals mit Wasser destillirt und mit Phosphorsäureanhydrid (P_2O_5) entwässert. Beim Fractioniren diente der Platindrahtnetzaufsatz Nr. II und Thermometer Nr I. Aus dem rohen Jodür wurde zunächst nach wiederholter

Destillation der Nebenfractionen und unter Einhaltung der Fractionen : bis 70,9°; 70,9 bis 71,9°; 71,9 bis 72,5°; 72,5 bis 72,9°; 72,9 bis 74°, die zweimal destillirte Hauptfraction 70,9 bis 71,9° 570 Grm. betragend, erhalten; den weiteren Verlauf der Destillation giebt die nachfolgende Destillationstabelle wieder. Das Jodür wurde zunächst nochmals mit P_2O_5 entwässert.

Operationen	Gewicht der Fractionen in Grammen: a bis 71,6°	b 71,6-71,8°	c 71,8-71,9°	d 71,9-72,1°	e 72,1-72,3°	f 72,3-72,5°	g Rückstd.	Summe	Verlust
Fraction 70,9 bis 71,9°									
570 Grm. 1 mal destillirt . .	5	21	39	309	94	90	5	563	7
f 1 mal destillirt	5	21	44	379	100	13		562	1
e 1 mal	5	24	47	460	22			558	4
d und *e* 1 mal	5	42	68	402	37			554	4
d noch 1 mal	5	63	88	344	51			551	3
b und *c* mit P_2O_5 entwässert und 2 mal	56	27	14	384	59			540	11
e, *f*, *g* werden 1 mal destillirt	56	27	14	417	19			533	7
				78 pC.				Summe	37 Grm.

Somit waren aus 570 Grm. ursprünglich zwischen 70,9 und 71,9° siedendem Jodäthyl nach zwölf Destillationen, wobei 37 Grm. hauptsächlich in Folge von Verdunstung als Destillationsverlust zu vermerken sind, 417 Grm. oder 78 pC. des übrig gebliebenen Jodürs als zwischen 71,9 und 72,1° siedend erhalten worden. Als diese Menge nun nochmals nach dem Entwässern mit P_2O_5 destillirt wurde, gingen nur 8 Grm. unter 71,9° über, 393 Grm. aber bei 71,9 bis 72,1° und davon 360 Grm. innerhalb der Grenzen des Theilstriches 72. Dieser Punkt durfte also mit Recht als der direct beobachtete Siedepunkt des Jodäthyls angenommen werden.

Der Luftdruck (Lftdr.) betrug während des letzten Versuches 730 MM., die Lufttemperatur (Lfttp.) + 16° C., das Thermometer Nr. I war im Dampf (Nr. I im Dpf.) bis + 10° C., die Temperatur des äufseren Quecksilberfadens von Thermometer Nr. I (T. d. a. Fd.) betrug + 26° C. Das Thermometer Nr. I zeigte als Siedepunkt (Angabe) + 72°. Diese Angabe nach der für dieses Thermometer gültigen Correctionsformel controlirt (controlirte Angabe) ergiebt 70,85° C. Die Correctur für den äufseren Faden des Thermometers (C. f. a. Fd.) beträgt + 0,42° C., die Correctur für Reduction vom Drucke von 730 MM. auf 760 MM. (C. f. Dr.) macht + 1,11° C. aus.

Der auf 760 MM. Druck reducirte und corrigirte Siedepunkt des Jodäthyls beträgt demnach 72,38° C. Das spec. Gewicht dieses Präparates wurde bei + 14,5° C. zu 1,9444 gefunden, bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur.

Bei einer zweiten Darstellung von Jodäthyl, wobei dasselbe gleichfalls mit Platindrahtnetzaufsatz (Pl. A.) Nr. II gereinigt wurde, ging es zwischen 72,1 und 72,4° über, die gröfsere Gewichtsmenge bei 72,3°. Die anderweitigen Beobachtungen waren folgende:

Lfttp. + 15° C.; Lftdr. = 739 MM.; Nr. I im Dpf. bis + 15°; T. d. a. Fd. = + 25° C.; Angabe 72,3°.

Controlirte Angabe (c. A.) . .	71,14
C. f. a. Fd.	0,39
C. f. Dr.	0,77
	72,30.

Der auf 760 MM. reducirte und corrigirte Siedepunkt (r. und c. Sdpkt.) beträgt demnach nach dieser Bestimmung 72,30° C. Es ergiebt sich somit zwischen diesen beiden Siedepunktsbestimmungen eine Differenz von nur 0,08° C.

Das vorliegende Jodäthyl war zweifellos ein vollkommen reines Präparat. Mit Rücksicht hierauf schien es mir erwünscht, einige Jodbestimmungen desselben vorzunehmen, um so einen Mafsstab zu gewinnen, wie weit die Analyse die Reinheit einer Substanz anzuzeigen im Stande ist. Es war diefs um so erwünschter, als ich wiederholt gleichfalls bei Jodüren, die ich für rein halten mufste, bei Jodbestimmungen nach Carius, d. h. mit Salpetersäure und salpetersaurem Silber im zugeschmolzenen Rohr schlecht unter einander stimmende Resultate, oft bis zu 1 pC. Jod zu wenig, erhielt. Ich schob diese Unregelmäfsigkeit auf die Löslichkeit von Jodsilber in überschüssiger Salpetersäure und salpetersaurem Silber, und wurde in dieser Vermuthung bestärkt durch den Umstand, dafs Chlor- und Brombestimmungen im Durchschnitte besser ausfielen. Ich wendete deshalb meine Aufmerksamkeit dem relativen Verhältnisse der Agentien zu, und bin zuletzt bei folgenden Verhältnissen stehen geblieben. Namentlich bei Jodüren nimmt man nicht zu wenig Substanz, von 0,5 Grm. bis 0,8 Grm., $1^1/_2$ Aequivalent salpetersaures Silber, 2 CC. Wasser und 2 CC. Salpetersäure (spec. Gewicht = 1,29). Man giebt erst das Wasser in die Röhre, löst darin das salpetersaure Silber und setzt dann unter fortwährendem Umschütteln die Salpetersäure hinzu, welche das salpetersaure Silber zum gröfsten Theile wieder fein krystallinisch ausscheidet. Man erhitzt drei Stunden auf 180 bis 200° C. Der Röhreninhalt wird mit 200 CC. lauwarmem Wasser verdünnt und der Bodensatz alsdann abermals mit 200 CC. kochendem Wasser übergossen und etwa 10 Minuten im Kochen erhalten. In dieser Weise sind sämmtliche in dieser Abhandlung ange-

gebenen Chlor-, Brom- und Jodbestimmungen ausgeführt worden, desgleichen alle entsprechenden Bestimmungen in der nachfolgenden Fortsetzung der Untersuchung über den Aufbau der Fettalkohole. Die Analysen gaben namentlich bei Jodüren etwas zu wenig Jod, von 0,1 bis 0,6 pC. zu wenig, zuweilen sogar bis zu 1 pC. Jod zu wenig, und es mufste dann unter mehreren Bestimmungen eine Auswahl getroffen werden. Chlor- und Brombestimmungen fallen im Durchschnitte etwas besser aus. Mittlerweile hat Tollens die Aufmerksamkeit darauf gelenkt, dafs die Löslichkeit des Glaskügelchens in der Salpetersäure die Fehlerquelle sei. Häufig mag das wohl auch bei meinen Bestimmungen mit in Wirkung gekommen sein, im Allgemeinen wird diese Fehlerquelle bei der Verschiedenheit auch der leicht schmelzbaren Glassorten wohl sehr ungleiche Wirkungen auf das Resultat der Analyse ausüben. Je gröfser die Menge der verwendeten Substanz, desto kleiner mag die Wirkung dieser Fehlerquelle ausfallen, und insofern arbeitete ich unter günstigen Bedingungen. Das Mattwerden der Glaskügelchen ist mir zuweilen gleichfalls aufgefallen, ohne dafs ich indessen näher darüber nachgedacht hätte; diese Erscheinung mufs indessen unter den von mir befolgten Bedingungen selten sein, da mir die Regelmäfsigkeit schwerlich entgangen wäre. Ein Zerblättern der Kügelchen habe ich nie beobachtet. Die Beobachtungen von Tollens über diesen Punkt im Vereine mit dem hier Gesagten werden in Zukunft gewifs manche unbrauchbare Analyse überflüssig machen und dieser sehr bequemen analytischen Methode noch eine häufigere Anwendung sichern.

Ich wähle aus sieben Jodbestimmungen, welche mit dem reinen Jodäthyl nach den obigen Angaben vorgenommen wurden, die drei beststimmenden aus :

1. 0,5220 Grm. gaben 0,7855 JdAg.
2. 0,7415 Grm. gaben 1,1145 JdAg.
3. 0,7200 Grm. gaben 1,0820 JdAg.

Berechnet	Gefunden 1.	2.	3.
81,41 pC. Jd	81,32	81,22	81,15 pC. Jd.

Das hier beschriebene reine Jodäthyl diente zur Darstellung der nachfolgenden Aethylverbindungen.

Benzoësaurer Aethyläther.

200 Grm. Jodäthyl von c. und r. Sdpkt. = 72,38° C. wurden in vier Portionen mit äquivalenten Mengen von benzoësaurem Silber durch vier Stunden im Wasserbade erhitzt, der gebildete Aether mit trockenem alkoholfreiem Aethyläther ausgezogen, die filtrirte Lösung mit Wasser und Potaschelösung gewaschen, mit geglühter Potasche getrocknet, die Lösung filtrirt und der Aether aus dem Wasserbade abdestillirt. Bei der ersten Destillation des Wasserbadrückstandes ging nur sehr wenig unter 205° über, die Hauptmenge bei 205 bis 206°, nämlich 143 Grm., der Rückstand war ganz unbedeutend. Das zwischen 205 und 206° Uebergegangene durfte als fast reiner Benzoëäther angesehen werden; die Ausbeute betrug demnach 74 pC. der theoretisch berechneten (192 Grm.) Menge.

Bei wiederholter fractionirter Destillation im Pl. A. Nr. III zerlegte sich die Hauptfraction 205 bis 206° nur äufserst wenig. Das unterhalb 205° Uebergehende war äufserst gering, bei 205 bis 205,5° gingen im Ganzen nur 20 Grm. über, bei 205,5 bis 205,7° aber 115 Grm. und der Rückstand war ganz unbedeutend. Bei der letzten Destillation waren die anderweitig beobachteten Daten folgende :

Lftdr. 729 MM.; Lfttp. + 17° C.; Nr. I im Dpf. bis 0; T. d. a. Fd. + 34° C.; Angabe 205,6°.

C. A. . .	204,63
C. f. a. Fd.	5,38
C. f. Dr. .	1,15
	211,16.

Der c. und r. Sdpkt. des benzoësauren Aethyläthers liegt demnach bei 211,16° C., das spec. Gewicht des Präparates wurde bei + 16° C. zu 1,0502 gefunden. Die Verbrennung gab folgendes Resultat :

0,2495 Grm. gaben 0,6575 CO_2 und 0,1545 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	72,00	71,87
H	6,66	6,88.

Essigsaurer Aethyläther.

30 Grm. Jodäthyl vom c. und r. Sdpkt. 72,30° C. wurden 2 Stunden mit 33 Grm. essigsaurem Silber im Wasserbade erhitzt, das Ganze abdestillirt nnd das Destillat nochmals mit 30 Grm. essigsaurem Silber 2 Stunden im Wasserbade erhitzt und abdestillirt. Das essigsaure Silber war aus der vollkommen reinen, noch später zu beschreibenden Essigsäure vom c. und r. Sdpkt. 118,10° C. bereitet, aus Wasser umkrystallisirt, bei 100° C. getrocknet und aufs Feinste zerrieben und gesiebt. Das Destillat, welches sich bei einer Probe durch Erhitzen mit Salpetersäure und salpetersaurem Silber im zugeschmolzenen Rohre nun als vollkommen jodfrei erwies, wurde mit P_2O_5 getrocknet und im Pl. A. Nr. II fractionirt. Die Gesammtmenge, 85 pC. der Theorie betragend, ging zwischen 76 und 77° über. Nach wiederholten Destillationen wurde die Hauptmenge als zwischen 76,5 und 76,8° siedend erhalten. Davon aber ging die gröfste Gewichtsmenge wieder bei 76,6° über. Die anderweitigen Daten bei dieser letzten Destillation waren folgende :

Lftdr. 730 MM., Lfttp. + 15° C.; Nr. I im Dpf. bis + 5°; T. d. a. Fd. = + 27° C.; Angabe 76,6°.

C. A.	75,35
C. f. a. Fd. . .	0,54
C. f. Dr. . . .	1,11
	77,00.

Der c. und r. Sdpkt. des essigsauren Aethyläthers liegt demnach bei 77,00° C., das spec. Gewicht wurde bei + 15° C. zu 0,9068 gefunden. Die sorgfältigst ausgeführte Verbrennung ergab :

0,2650 Grm. gaben 0,5270 CO_2 und 0,2235 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	54,54	54,23
H	9,09	9,37.

Propionsaurer Aethyläther.

30 Grm. Jodäthyl vom c. und r. Sdpkt. 72,30° C. werden mit 35 Grm. propionsaurem Silber zwei Stunden im Wasserbade am rückfliefsenden Kühler erhitzt, der Kolbeninhalt bei möglichst niedriger Temperatur aus dem Oelbade abdestillirt, das Destillat nochmals mit 12 Grm. propionsaurem Silber zwei Stunden im Wasserbade erhitzt und das Ganze nach Zusatz von Wasser abdestillirt. Der leichtflüchtige Aether geht mit den Wasserdämpfen zuerst über, wird gut mit Wasser und Potaschelösung gewaschen und zuletzt mit P_2O_5 entwässert. Er war jodfrei. Die Menge betrug 91 pC. der Theorie. Das verwendete propionsaure Silber war mittelst der ganz reinen Propionsäure vom c. und r. Sdpkt. 140,71° C., von welcher später die Rede sein wird, dargestellt, aus Wasser umkrystallisirt, bei 100° C. getrocknet, fein zerrieben und gesiebt. Im Pl. A. Nr. II fing der Aether bei 90° an zu sieden, konnte aber sehr leicht der Hauptgewichtsmenge nach als bei 98° siedend erhalten werden. Der c. und r. Sdpkt. berechnet sich den folgenden Daten nach zu 98,80° C. Das spec. Gewicht wurde bei + 17° C. zu 0,8945 gefunden.

Lftdr. 733 MM.; Lfttp. + 15° C.; Nr. I im Dpf. + 10; T. d. a. Fd. = + 28° C.; Angabe 98°.

C. A.	96,88
C. f. a. Fd. . .	0,92
C. f. Dr. . . .	1,00
	98,80.

Die Analyse ergab :

0,2155 Grm. gaben 0,4625 CO_2 und 0,1980 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	58,82	58,53
H	9,80	10,20.

Buttersaurer Aethyläther.

50 Grm. Jodäthyl von c. und r. Sdpkt. 72,30° wurden mit 63 Grm. buttersaurem Silber vier Stunden im Wasserbade erhitzt, und der gebildete Aether dann genau, wie beim propionsauren Aethyläther beschrieben, gewonnen und gereinigt. Zur Darstellung des buttersauren Silbers diente die ganz reine, später noch näher zu beschreibende Buttersäure vom c. und r. Sdpkt. 162,35° C. Der Aether war jodfrei. Er ging beim Destilliren im Pl. A. Nr. II vollständig bei 117 bis 122° über und nach mehreren Fractionirungen wurde die Hauptmenge 13,5 Grm. als nicht weiter zerlegbar und zwischen 119,9 und 120,1° siedend erhalten. 3,5 Grm. gingen zwischen 117 und 119,9° über, 1,2 Grm. waren als Rückstand geblieben. Der reine Aether beträgt somit 43 pC. der theoretischen Menge.

Der c. und r. Sdpkt. des buttersauren Aethyläthers berechnet sich aus den nachfolgenden Daten zu 121,07° C. Das spec. Gewicht wurde bei + 18° C. zu 0,9003 gefunden.

Lftdr. 744 MM.; Lfttp. + 20° C.; Nr. I im Dpf. bis + 10°; T. d. a. Fd. = + 29° C.; Angabe 120°.

C. A.	118,91	
C. f. F. . . .	1,57	121,07° C.
C. f. Dr. . . .	0,59	

Die Verbrennung lieferte folgendes Resultat :

0,2205 Grm. gaben 0,4990 CO_2 und 0,2115 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	62,06	61,71
H	10,34	10,65.

Aethylalkohol.

Zur Darstellung des Aethylalkohols diente der hochsiedende ganz reine benzoësaure Aethyläther vom c. und r. Sdpkt. 211,16° C. 20 Grm. dieses Aethers werden mit einer Lauge, welche aus 40 Grm. Kalihydrat und 20 Grm. Wasser bereitet ist, 3 bis 4 Stunden unter heftigem und häufigem Umschütteln im kochenden Wasserbade erhitzt. Die Verseifung findet Anfangs langsam statt, nach einiger Zeit beim Umschütteln aber rasch, zuweilen sogar unter stärkerem Erhitzen ziemlich plötzlich. Nach der Reaction wird die Masse gänzlich fest. Man versetzt mit 2 Volumen Wasser, destillirt $^1/_3$ Volum ab, scheidet aus dem Destillate den Alkohol mit Potasche ab, und entwässert ihn zunächst durch Destillation über geglühte Potasche. Die vollständige Entwässerung wird durch 12stündiges Erhitzen mit 50 pC. fein gepulvertem Aetzbaryt bewirkt. Man erhitzt in zugeschmolzenen Glasröhren und zwar im kochenden Wasserbade. Es wurden so aus 107 Grm. Benzoësäureäther 31 Grm. Aethylalkohol erhalten, somit, da sich 55 Grm. berechnen, 54 pC. der theoretischen Menge. Der Alkohol ging schon bei der ersten Destillation im Pl. A. Nr. II vollständig zwischen 77,9 und 78,4° über. Nach wiederholtem Fractioniren wurden erhalten bei 77,9 bis 78,2° 2 Grm.; bei 78,2 bis 78,4° 21 Grm. (38 pC.); Rückstand 5 Grm. Der c. und r. Sdpkt. des Aethylalkohols liegt den anderweitigen Daten nach bei 78,53° C.

Lftdr. 737 MM.; Lfttp. + 16° C.; Nr. I im Dpf. bis + 10°; T. d. a. Fd. = + 25° C.; Angabe 78,3°.

C. A. 77,15
C. f. Fd. . . . 0,85 } 78,53° C.
C. f. Dr. . . . 0,53

Das spec. Gewicht wurde bei + 17° C. zu 0,8090 gefunden.

Die Analyse ergab :

0,2190 Grm. gaben 0,4140 CO_2 und 0,2635 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	52,17	51,55
H	13,04	13,36.

Bromäthyl.

Als (60 Grm.) Bromäthyl, aus möglichst reinem Aethylalkohol und Bromwasserstoffsäure bereitet, nachdem es sehr gut mit Wasser gewaschen und mit P_2O_5 entwässert war, im Pl. A. Nr. II destillirt wurde, ging das ganze Bromür zunächst zwischen 38,5 und 40,5° über. Als aber unter Einhaltung der Fractionen 38,5 bis 39,1°; 39,1 bis 40,1°; 40,1 bis 40,5° eine systematische Fractionirung vorgenommen wurde, konnte bald die Hauptmenge als zwischen 38,5 und 39,1° siedend erhalten werden. Diese Fraction wurde mit P_2O_5 entwässert und nochmals destillirt, wobei man die Fraction 38,5 bis 38,8° absonderte. Man erhielt 38,5 bis 38,8° 4 Grm.; 38,8 bis 39,1° 34 Grm. Der Rückstand war äufserst gering, der Verdunstungsverlust bei dieser flüchtigen Substanz demnach sehr beträchtlich.

Bei diesem Versuche war Lftdr. 734 MM.; Lfttp. + 16° C.; Angabe 38,9°; Nr. I im Dpf. bis — 10°; T. d. a. Fd. = + 21° C.

C. A. 37,70
C. f. Fd. . . . 0,12 } 38,78° C.
C. f. Dr. . . . 0,96

Danach liegt der c. und r. Sdpkt. des Bromäthyls bei 38,78° C.

Das spec. Gewicht bei + 13,5° C. = 1,4685.

Da dieses Präparat seiner Bildungsweise nach möglicherweise Aethyläther enthalten konnte, welcher nahezu denselben Siedepunkt wie das Bromäthyl besitzt, so wurde zur Controle aus reinem Jodäthyl von c. und r. Sdpkt. 72,38° C. und Brom, Bromäthyl bereitet. Zu 63 Grm. Jodäthyl liefs man allmälig durch einen Capillarheber etwas mehr als die theoretisch erforderliche Menge Brom treten. Man übergofs das Ganze

alsdann mit Wasser und destillirte das flüchtige Bromür ab, welches nach dem Waschen mit Wasser mit P_2O_5 entwässert wurde. Leider war das Brom etwas chlorhaltig gewesen, so dafs das Sieden bei der ersten Destillation bei 35° anfing, und die niedrigste Fraction bei jeder neuen Destillation immer niedriger zu sieden begann. Deshalb und weil der Destillationsverlust bedeutend, konnte der Siedepunkt mit den vorliegenden Mengen von Substanz nicht mit voller Sicherheit ermittelt werden. Bei Einhaltung der Fractionen : bis 35°; 35 bis 38°; 38 bis 39°; 39 bis 41°; 41 bis 45° und Rückstand (noch etwas jodhaltig) ging jedoch nach wiederholten Destillationen die Hauptmenge stets bei 38 bis 39° über. Nimmt man das Mittel 38,5° als richtig an, so läge, da Lftdr. 730 MM.; Lfttp. + 16° C. und Nr. I ganz im Dpf.; c. A. = 37,30° C.; C. f. Dr. = 1,11°; der c. und r. Sdpkt. des Bromäthyls nach dieser Ermittelung bei 38,41° C. Diese Angabe stimmt so weit mit der ersteren Bestimmung überein, dafs diese als richtig und das Präparat als ätherfrei angenommen werden darf. Damit stimmte auch der Bromgehalt überein.

1. 0,4015 Grm. gaben 0,6910 BrAg.
2. 0,3370 Grm. gaben 0,5810 BrAg.

	Gefunden	
Berechnet	1.	2.
73,39 pC. Br	73,22	73,35.

Chloräthyl.

Das Chloräthyl wurde durch vierstündiges Erhitzen von je 18 Grm. Jodäthyl vom c. und r. Sdpkt. 72,3° C. mit 31 Grm. feingepulvertem Sublimat in zugeschmolzenen Glasröhren auf 130 bis 140° C. dargestellt. Der Röhreninhalt wird aus dem Wasserbade abdestillirt, gut mit Wasser gewaschen und mit P_2O_5 entwässert. Die Ausbeute ist fast die theoretische, der Verlust beim Fractioniren durch Verdunsten jedoch sehr grofs. Auch wird das Chlorür während des Destillirens, indem es

Wasser aus der Luft auf sich verdichtet, immer wieder feucht und mufs deshalb öfters von Neuem mit P_2O_5 entwässert werden. Beim Fractioniren im Pl. A. Nr. II ging es nach viermaligem Destilliren bereits fast vollständig zwischen 12,5 und 13° über. Bei wiederholten Destillationen fing die Substanz stets bei 12,5° an zu sieden, und ist dieser Punkt auch als der Siedepunkt zu nehmen. Da der Lftdr. 735 MM.; Lfttp. = + 6° C.; Nr. I vollständig im Dpf. war, und die c. A. = 11,26° C.; die C. f. Dr. = 0,92° C., so liegt somit der c. und r. Sdpkt. des Chloräthyls bei + 12,18° C. Das spec. Gewicht wurde bei + 8° C. zu 0,9176 gefunden.

Die Analyse zeigte, dafs die Substanz rein war :

1. 0,3085 Grm. gaben 0,6820 AgCl.
2. 0,2305 Grm. gaben 0,5095 AgCl.

	Gefunden	
Berechnet	1.	2.
55,04 pC. Cl	54,68	54,67.

II. Essigsäure.

Als Rohmaterial diente beste Qualität käuflichen Eisessigs, der zunächst durch zweimaliges Krystallisiren und Abtropfenlassen des Flüssiggebliebenen oder des während des Abtropfens sich wieder Verflüssigenden von den wasserreicheren Theilen befreit wurde. Die Reinigung durch fractionirte Destillation wurde im Pl. A. Nr. II vorgenommen. Die Säure fing bei der ersten Destillation bei 105° zu sieden an und war bis auf einen nicht weiter überzutreibenden Rest von 6 Grm. gänzlich bei 116,9° übergegangen. Die einzelnen Fractionen und der weitere Verlauf der Destillation ist aus nachfolgender Tabelle ersichtlich :

Operationen	Gewicht der Fractionen in Grammen:							
	a 105-110°	*b* 110-115°	*c* 115-116°	*d* 116-116,9°	*e* 116,9-117,1°	*f* 117,1-117,25°	*g* Rückstand	Summe
Nach der ersten Destillation .	19	222	91	135	122	6 Grm. (entfernt)		595
b 3 mal	97	21	130	175	159			582
c 1 mal	98	60	27	236	160			581
d 2 mal	98	67	76	28	310			579
e, *f*, *g* 1 mal	98	67	76	56	183	91	6	577
e 6 mal	98	67	76	142	23	149	15	570
d 3 mal	98	67	80	43	75	202		565
f und *g* 3 mal, Rückstand 1 mal	98	67	80	55	256	5		561
e 4 mal, Rückstand von *e* und *f* je 2 mal	98	67	80	75	231	6		557
					40 pC.		Verlust	32

Die Hauptfraction 116,9 bis 117,1°, circa 40 pC. der Gesammtmenge, gab also bei den letzten vier Destillationen von 256 Grm. nur 20 Grm. an die nächst niedriger siedende Fraction ab und liefs dabei nur 5 Grm. Rückstand. Durch noch weiter fortgesetzte Destillation der niedrigeren Fractionen wäre diese Hauptfraction wohl noch bedeutend vermehrt worden; allein es kam nur auf die Feststellung des Siedepunkts an und dieser Zweck war erreicht. Auch als die Hauptfraction mit wasserfreier Phosphorsäure behandelt worden, änderte sich ihr Siedepunkt nicht mehr. Sie war demnach vollkommen wasserfrei. Da bei der letzten Destillation :

Lftdr. 742 MM.; Lfttp. + 20° C; Nr. I im Dpf. bis + 10°; T. d. a. Fd. = + 30° C; die Angabe im Mittel von 116,9 bis 117,1 = 117.

C. A. 115,91
C. f. F. 1,40 } 118,10° C.,
C. f. Dr.*) 0,79

so berechnet sich der c. und r. Sdpkt. der Essigsäure zu 118,10° C.

Das spec. Gewicht dieses Präparates wurde bei + 20° C. zu 1,0026 gefunden. Es erstarrte leicht beim Abkühlen in Schnee und fing bei + 16,5° C. an theilweise zu schmelzen, und war endlich nach halbstündigem Verweilen bei dieser Temperatur gänzlich geschmolzen.

III. Propionsäure.

Die Propionsäure ist im Handel bis jetzt nicht zu beziehen, obgleich eine reelle Waare zu guten Preisen Absatz finden würde. Was als Propionsäure von einzelnen Fabriken angeboten wird, ist keine Propionsäure. Eine von einer berühmten rheinischen Fabrik bezogene Propionsäure war nichts Anderes als der berüchtigte Vorlauf der Buttersäure, die sogenannte

*) Nach der Landolt'schen Ermittelung von 0,044 für je 1 MM.; diese Annalen Suppl.-Bd. VI, 129.

Butteressigsäure. Sie zerlegte sich nach wenigen fractionirten Destillationen im Platindrahtnetzaufsatz bis auf einen unbedeutenden Rest in Essigsäure und Buttersäure. Gerade hier, bei dem durch Destillation so schwer zu zerlegenden Gemenge von Essigsäure und Buttersäure, zeigt sich die Wirkung des Drahtnetzes ganz überraschend.

Die Propionsäure, welche ich hier untersuchte und auch bei den weiteren Versuchen über Synthese des normalen Propylalkohols verwendete, war nach den von mir früher angegebenen Details*) dargestellt. Die sehr beträchtlichen Mengen von Aethylbasen, welche als Nebenproduct dabei erhalten werden können, dürften den Preis der Propionsäure ermäfsigen, falls man dieselbe nach dieser Methode fabrikmäfsig erzeugen wollte. Die Säure war aus dem trockenen Natronsalz mittelst gasförmiger Salzsäure abgeschieden, wie ich diefs früher beschrieben, und durch vorläufige Destillation mit den gewöhnlichen Apparaten zur Entfernung der Salzsäure auf den Siedepunkt 138 bis 144° C. gebracht worden. Circa 200 Grm. dieser Säure wurden so lange mit kleinen Mengen von P_2O_5 versetzt, bis diese sich nur nach längerem Stehen zusammenballte. Beim Destilliren im Pl. A. No. II fing die Säure hierauf bei 125° C. an zu sieden. Der Kochpunkt stieg jedoch rasch auf 134° C. Den weiteren Verlauf der Fractionirung giebt nachfolgende Tabelle :

Gewicht der Fractionen in Grammen.

Operationen.	*a* bis 134°.	*b* 134-137,9°.	*c* 137,9-138,5°.	*d* 138,5-138,9°.	*e* 138,9-139,1°.	*f* Rückstand.	Summe.
	8	15	32	53	80	18	206
c, *d*, *e*, 3mal:	8	27	7	13	115	31	201
f, 3mal:	8	27	7	13	138	6	199
e, 4mal:	8	27	7	23	121	7	193
					62 pC.	Verlust	13 Grm.

*) Diese Annalen CXLVIII, 251 bis 254.

Danach hatte die Hauptfraction 138,9 bis 139,1°, 62 pC. der Gesammtmenge, bei den letzten vier Destillationen zusammen nur 11 Grm. verloren und durfte als rein angenommen werden.

Da bei diesen letzten Destillationen

Lftdr. 743 MM.; Lfttp. + 17° C.; Nr. I im Dpf. bis + 20°; T. d. a. Fd. + 26° C; die Angabe 139; in Folge dessen :

C. A. 137,94
C. f. a. F. 2,04
C. f. Dr. 0,73
} 140,71° C.

(nach Landolt 0,043 für 1 MM.)

so liegt somit der c. und r. Sdpkt. der Propionsäure bei 140,71° C. Das spec. Gewicht dieses Präparates wurde bei + 19° C. zu 0,9961 gefunden.

Eine zweite Probe von Propionsäure, welche aus Jodäthyl durch Behandeln mit weingeistigem Cyankalium u. s. w. dargestellt war und früher schon durch die üblichen Mittel auf einen Siedepunkt von 139 bis 141° C. gebracht war, ergab nach dem Trocknen mit P_2O_5, nach fractionirter Destillation im Pl. A. Nr. II, insofern nach wenigen Destillationen die Hauptmenge als bei 138,8° siedend erhalten wurde, und dabei :

Lftdr. 739 MM.; Lfttp. + 15° C.; Nr. I im Dpf. bis + 10°; T. d. a. Fd. = + 34° C.; die Angabe 138,8° und somit :

C. A. 137,74
C. f. a. Fd. 2,03
C. f. Dr. 0,90
} 140,67°,

den c. und r. Sdpkt. der Propionsäure in diesem Falle zu 140,67° C.

Die vollkommen reine Propionsäure ist nach meinen Beobachtungen eine farblose, stark stechend riechende, mit Wasser nach allen Verhältnissen mischbare, optisch-inactive Flüssigkeit, die auch bei langem Verweilen und Schütteln in einer Temperatur von — 21° C. *nicht* fest wird. Salze und auch glasige Phosphorsäure scheiden sie nicht, wie oft irrthümlich angegeben wird, aus ihrer wässerigen Lösung ab, sondern

nur die concentrirte Säure kann durch Chlorcalcium theilweise entwässert werden. Dabei wird jedoch stets viel Salzsäure frei, indem Kalk in Lösung geht. In nicht hinreichend gut verwahrten Gefäfsen zieht die trockene Säure leicht Wasser aus der Luft an.

Propionsaurer Aethyläther.

Der hier untersuchte Aether war aus reinster Propionsäure von c. und r. Sdpkt. 140,71° C. und reinstem absolutem Alkohol unter Mitwirkung von Schwefelsäure bereitet.

22 Grm. Propionsäure giebt man zu einem noch heifsen Gemenge von 16 Grm. englischer Schwefelsäure und 35 Grm. absolutem Alkohol, scheidet den gebildeten Aether nach 24stündigem Stehen des Gemisches durch Zusatz von Wasser ab, wäscht den Aether sehr gut mit Wasser und trocknet ihn mit geglühter Potasche. Von diesem rohen Aether erhielt man 22 Grm., somit, da sich 30 Grm. berechnen, 73 pC. der theoretischen Menge. Im Pl. A. Nr. II fractionirt, fing der Aether bei 93° zu sieden an, die Hauptmenge ging bei 97 bis 99° über und hier wurde das Destillationsgefäfs trocken. Die Fractionen 93 bis 97°; 97 bis 99° waren indessen beide noch wasserhaltig, und nach dem Entwässern mit P_2O_5 konnten beide Fractionen mit grofser Leichtigkeit auf den Siedepunkt 98 bis 98,25° gebracht werden, wobei stets fast die ganze Gewichtsmenge bei 98° überging. Die Fraction 97,9 bis 98,1° betrug 12 Grm., also über 50 pC. des rohen Aethers. Da nun

Lftdr. 732 MM.; Lfttp. + 15° C.; Nr. I im Dpf. bis + 20°; T. d. a. Fd. + 19° C.

C. A.	96,88	98,84° C.,
C. f. a. Fd.	0,93	
C. f. Dr.	1,03	

so liegt der c. und r. Sdpkt. des propionsauren Aethyläthers nach diesen Versuchen und bei dieser Bereitungsweise bei 98,84° C. Früher fand ich den c. und r. Sdpkt. desselben

aber aus Jodäthyl und propionsaurem Silber bereiteten Aethers bei 98,80° C. Das spec. Gewicht wurde diesmal bei + 16° C. zu 0,8964 gefunden. Die Analyse des hier beschriebenen Präparates ergab Folgendes :

0,2150 Grm. gaben 0,4610 CO_2 und 0,1950 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	58,82	58,46
H	9,80	10,07.

Propionsaurer Kalk.

Dieses wie die nachfolgenden propionsauren Salze wurden aus der ganz reinen Propionsäure vom c. und r. Sdpkt. 140,71° C. bereitet. Die Bestimmung der Löslichkeit des Salzes wurde in diesem und in allen nachfolgenden Fällen stets so ausgeführt, dafs man eine kochend gesättigte Lösung heifs filtrirt 12 Stunden unter öfterem Umrühren stehen liefs, die filtrirte Lösung sogleich wog und im Wasserbade gänzlich zur Trockne brachte. Der Rückstand wurde dann vor dem Wägen zwar nur kurze Zeit, aber hinreichend bei 100° C. im Luftbad völlig ausgetrocknet. In diesem Zustande wurde das Salz meist analysirt, um seinen Wassergehalt kennen zu lernen. Die Salze der Erdalkalien gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Blei stets zu wenig Kohlenstoff, vielleicht weil das chromsaure Blei durch zu häufigen Gebrauch schon zu arm an Chromsäure war, um die Kohlensäure aus den gebildeten kohlensauren Salzen völlig auszutreiben. Da es sich indessen in allen diesen Fällen nur um den Wasserstoffgehalt handelte und die Natur der Säure, respective der Kohlenstoffgehalt bekannt war, so führe ich stets nur das Resultat der Verbrennung in Bezug auf den Wasserstoffgehalt an.

Der propionsaure Kalk krystallisirt beim Stehen der concentrirten Lösung über Schwefelsäure in farblosen, durchsichtigen, vereinigten Blättchen.

2,331 Grm. bei + 17° C. gesättigter Lösung hinterliefsen beim

Abdampfen auf dem Wasserbade 0,812 im Wasserbade gänzlich getrockneten Rückstand.

1 Th. Salz erfordert demnach bei + 17° C. 1,87 Th. Wasser zur Lösung. Dem im Wasserbade getrockneten Salz kommt die Formel zu: $2(C_3H_5CaO_2) + H_2O$.

1. 0,7345 Grm. gaben 0,3580 Ca_2CO_3.
2. 0,4410 Grm. gaben 0,2155 Ca_2CO_3.
3. 0,2598 Grm. gaben 0,13825 H_2O.

	Berechnet		Gefunden	
C_6	72	—	—	—
H_{12}	12	5,88	5,91	—
Ca_2	40	19,60	19,48	19,54
O_5	80	—	—	—
	204.			

Propionsaurer Baryt.

Krystallisirt über Schwefelsäure in Schuppen.

2,489 Grm. bei + 17° C. gesättigter Lösung hinterliefsen im Wasserbade 0,929 Grm. Salz.

1 Th. Salz erfordert somit bei + 17° C. 1,67 Th. Wasser zur Lösung. Das im Wasserbade getrocknete Salz war wasserfrei:

1. 0,4015 Grm. gaben 0,1340 H_2O.
2. 0,7510 Grm. gaben 0,5215 Ba_2CO_3.

	Berechnet		Gefunden
C_3	36	—	—
H_5	5	3,53	3,70
Ba	68,6	48,44	48,30
O_2	32	—	—
	141,6.		

Propionsaures Silber.

Krystallisirt je nach der Concentration aus kalter oder auch heifser Lösung bald in glänzenden Blättchen oder Blättern, bald in grofsen, glänzenden, breiten Nadeln. Diese sind zuweilen büschelförmig vereinigt, die einzelnen Krystalle

solcher büschelförmig vereinigten Massen zuweilen jedoch so zart und klein, dafs sie warzenartig erscheinen oder die ganze Krystallisation einem Gerinsel gleicht. Am Aussehen ist das propionsaure Silber deshalb kaum zu erkennen, da es in ganz verschiedener Art krystallisiren kann. In ganz reinem Zustande und wenn es in gröfseren Mengen krystallisirt treten meist breite glänzende Nadeln auf.

7,721 Grm. bei + 18° C. gesättigter Lösung hinterliefsen 0,063 trocknen und kaum gebräunten Rückstand.

1 Th. Salz erfordert demnach bei + 18° C. 119 Th. Wasser zur Lösung. Das im Wasserbade bleibende Salz ist wasserfrei:

1. 0,3575 Grm. gaben 0,2605 CO_2 und 0,094 H_2O.
2. 0,3860 Grm. gaben 0,2300 Silber.

	Berechnet	Gefunden
C	19,88	19,87
H	2,76	2,89
Ag	59,66	59,58.

Propionsaures Blei.

Das neutrale propionsaure Blei ist ein leicht lösliches, nicht krystallisirbares, beim Eintrocknen als Gummi zurückbleibendes Salz.

Das basisch propionsaure Blei dagegen krystallisirt bald in Nadeln, bald wird es als Krystallpulver erhalten. Es ist in 8 bis 10 Th. Wasser von + 14° C. bei längerem Stehen vollkommen löslich, die kalt gesättigte Lösung läfst aber beim Erhitzen der Lösung bis zum Sieden und Umrühren derselben fast alles Salz ausfallen oder auskrystallisiren, so dafs die Lösung zuweilen beim Erhitzen fast erstarrt. Das so ausgeschiedene Salz ist in kaltem Wasser wieder vollkommen löslich, es bleibt höchstens eine kleine Menge durch die Einwirkung der Luft gebildetes kohlensaures Blei.

Dieses äufserst wichtige Bleisalz der Propionsäure bildet sich stets, wenn Propionsäure oder neutrales propionsaures

Blei mit einem Ueberschufs an Bleiglätte und Wasser zusammengerieben, und das Ganze im Wasserbade zur Trockne gebracht wird. Uebergiefst man den Rückstand mit kaltem Wasser und bringt die klar filtrirte Lösung zum Sieden, oder dampft sie kochend, falls sie noch zu verdünnt ist, ein, so scheidet sich das basische Bleisalz meist beim Rühren der kochenden Lösung plötzlich ab. Das heifs filtrirte und dann abgepreſste und über Schwefelsäure getrocknete Salz hat die Formel:

$$3\,(C_3H_5PbO_2) + 2\,(Pb_2O).$$

1. 1,097 Grm. als kohlensaures Blei gefällt gaben 0,8815 Pb_2O.
2. 0,8920 Grm. als kohlensaures Blei gefällt gaben 0,7140 Pb_2O.
3. 0,6910 Grm. gaben 0,2815 CO_2 und 0,1120 H_2O.
4. 1,1995 Grm. gaben 0,4900 CO_2 und 0,1730 H_2O.

	Berechnet $3\,(C_3H_5PbO_2) + 2\,(Pb_2O)$		Gefunden 1.	Gefunden 2.
C_9	108	11,07	11,11	11,14
H_{15}	15	1,53	1,80	1,62
Pb_7	724,5	74,26	74,43	74,29
O_8	128	—	—	—
	975,5.			

Dieses Bleisalz eignet sich vortrefflich, um Propionsäure von Ameisensäure und Essigsäure zu trennen. Dampft man ein Gemenge dieser drei Säuren mit Wasser und überschüssigem Bleioxyd zur Trockne ein, so zieht kaltes Wasser aus dem Rückstande fast nur basisch-propionsaures Blei aus, welches beim Erhitzen der filtrirten Lösung wieder ausfällt. Filtrirt man nun heifs, so bleiben die kleinen Mengen von ameisensaurem und basisch-essigsaurem Blei in Lösung und filtriren vollends ab. Da das basisch-acrylsaure Blei gleichfalls fast ganz unlöslich in kaltem Wasser ist, so giebt das erwähnte Bleisalz ein Mittel an die Hand, selbst kleine Mengen von Propionsäure neben Acrylsäure zu erkennen und von derselben zu trennen. Endlich läfst sich die falsche Propion-

säure, die sogenannte Butteressigsäure, ein Gemenge von Buttersäure und Essigsäure, welches fast den Siedepunkt der Propionsäure und auch deren Zusammensetzung hat und deren Salze fast immer die Zusammensetzung der propionsauren Salze zeigen, mit Hülfe dieses Bleisalzes erkennen. Man erhält eben dieses charakteristische Bleisalz nicht. Bei einer näheren Prüfung über das angebliche Auftreten von Propionsäure, namentlich als Gährungsproduct, wird man mit Hülfe dieses Bleisalzes finden, dafs nur Buttersäure und Essigsäure vorliegen.

Ich lasse hier einen Versuch folgen, welcher zeigt, dafs man Propionsäure mit Hülfe des basischen Bleisalzes leicht von Essigsäure und Ameisensäure trennen kann.

0,44 Grm. reine Propionsäure, 3 Grm. ameisensaures Blei und 1,5 Grm. Bleizucker wurden in 200 CC. Wasser gelöst und mit 30 Grm. Bleiglätte unter häufigem Umrühren im Wasserbade zur Trockne gebracht. Der trockene Rückstand wurde nach dem Pulvern mit 100 CC. Wasser von + 40° C. zerrieben, das Ganze nach 12stündigem Stehen bei + 15° C filtrirt. Das Filtrat wurde so lange eingedampft, bis die klar filtrirte und kalt gewordene Lösung beim Sieden eine reichliche Menge weifses pulverförmiges Salz ausschied. Dieses wurde heifs filtrirt, getrocknet, in kaltem Wasser gerade gelöst, die Lösung mit Salpetersäure eben angesäuert, mit salpetersaurem Silber versetzt und so weit eingedampft, bis beim Erkalten Krystallisation eintrat. Das auskrystallisirte Silbersalz hinterliefs nach dem Trocknen über Schwefelsäure, insofern 0,8100 Grm. Salz 0,4850 Silber gaben, 59,87 pC. Ag. Propionsaures Silber enthält 59,66 pC. Silber. Man sieht demnach, dafs die Trennung selbst mit kleinen Mengen glückt.

IV. Normale Buttersäure.

Die hier untersuchte und zur Darstellung von normalem Butylalkohol reichlich verwendete Buttersäure war Gährungsproduct. Die nach dem Verfahren von Bensch beim Gähren von milchsaurem Kalk aus den Kalksalzen abscheidbare flüchtige Rohsäure besteht ungefähr aus $^2/_3$ Essigsäure und $^1/_3$

höher siedender Säuren, worunter man neben der Buttersäure leicht gröfsere Mengen von Capronsäure auffinden kann.

Bei der häufigen Gelegenheit, die ich hatte, solche Gährungssäure durch fractionirte Destillation im Platindrahtnetzaufsatze auf Buttersäure zu verarbeiten, fiel es mir auf, niemals weder Propionsäure noch Valeriansäure gefunden zu haben. Bei fractionirter Destillation mit den gewöhnlichen Apparaten erhält man zwar namentlich leicht Fractionen, die in der Nähe des Siedepunktes der Propionsäure übergehen, aber im Pl. A. zerlegt sich diese als Butteressigsäure berüchtigte Fraction leicht in Essigsäure und Buttersäure. Trotz alter und allerneuester Behauptungen von der Bildung der Propionsäure bei Gährung des milchsauren Kalkes halte ich diese Angaben für irrig. Die Propionsäure und Valeriansäure, diese beiden Säuren, deren Kohlenstoffgehalt im Molecul durch *ungerade* Zahlen ausgedrückt wird, sind bis jetzt als Producte der Gährung des milchsauren Kalkes nicht nachgewiesen. Die Capronsäure kommt dagegen unter den höher siedenden Antheilen in reichlicher Menge vor, und mufs sich aus den Buttersäurerückständen auch leicht fast rein erhalten lassen; denn ich erhielt zu einer Zeit, als die Nachfrage nach Buttersäure grofs, die Vorräthe aber fast gänzlich vom Lager verschwunden waren, eine Probe Buttersäure, von der noch Pfunde zu Gebot standen, welche fast reine Capronsäure war. Irgend ein Fabrikant hatte offenbar seine Buttersäurerückstände aufgearbeitet, um sie als Buttersäure los zu werden.

Bei einem Producte, welches einen so hohen Handelswerth hat wie die Buttersäure, können häufig vorkommende Verfälschungen nicht befremden. Mir kam Buttersäure unter die Hände, welche bis zu $^3/_4$ mit Eisessig vermischt war. Ja auf eine Bestellung von 5 bis 6 Pfund Buttersäure, welche mit höheren Preisen gezahlt werden sollte, weil sie vom Siedepunkt 155 bis 165° C. gewünscht wurde, erhielt ich von der

chemischen Fabrik des Herrn Dr. Marquart in Bonn genau die gewünschte Menge einer Flüssigkeit chemisch reine Buttersäure vom Siedepunkt 155 bis 165° C., wie auf der Etiquette zu lesen war, welche nichts Anderes als eine 33 procentige Essigsäure war. Wer etwa durch Verwechselung beim Expediren meine Buttersäure statt Essigsäure erhielt, konnte mir von der Fabrik nicht angegeben werden. Im Allgemeinen und speciell für diesen Artikel kann ich die chemische Fabrik von Tromsdorff in Erfurt bestens empfehlen. Ihr Product vom angegebenen Siedepunkte 150 bis 160° C. ist bis auf einen kleinen Gehalt an Wasser, Essigsäure und Capronsäure, zu circa $^3/_4$ reine Buttersäure. Mittelst des Pl. A. läfst sich aus dieser Säure leicht eine gröfsere Menge fast reiner Buttersäure abscheiden.

Die Darstellung einer gröfseren Menge absolut reiner Buttersäure bleibt aber immerhin eine langwierige Arbeit. Doch bleibt kein anderer Weg als fractionirte Destillation übrig; denn wie ich mich durch zahlreiche Versuche überzeugt, bietet weder Aetherificiren der Rohsäure einen Vortheil, noch gelingt es, durch fractionirtes Krystallisiren von Salzen oder durch partielle Sättigung aus der Rohsäure reine Buttersäure darzustellen. Es wurden alle Arten von Basen, doch ganz resultatlos in Verwendung gebracht.

Meine Versuche, Buttersäure durch fractionirte Destillation zu reinigen, fangen noch in einer Zeit an, als ich noch nicht im Besitze des Drahtnetzapparates war, und eine gröfsere Menge nahezu reiner Buttersäure, aus welcher später mit Hülfe des Pl. A. Nr. II. die ganz reine Buttersäure dargestellt wurde, war durch Fractioniren im Glasaufsatz Nr. II ohne Drahtnetz dargestellt worden. Als 3660 Grm. mit Chlorcalcium getrockneter und einmal destillirter, von 140° C. an siedender Buttersäure unter Einhaltung der Fractionen :

bis 140°; 140 bis 150°; 150 bis 156°; 156 bis 160°; 160 bis 162°; 162 bis 169° und Rückstand

systematisch fractionirt wurden, war nach 57 einzelnen Fractionirungen die Säure etwa zu $^1/_5$ als zwischen 135 und 145° C. und zu $^2/_5$ als zwischen 156 und 160° C. übergehend erhalten worden; $^2/_5$ wurden noch als Zwischenfractionen und als Rückstand erhalten. Nach 10 weiteren Fractionirungen hatte sich die Fraction 135 bis 145° beinahe gänzlich zerlegt in Essigsäure und über 156° siedende Buttersäure. Die Fraction 156 bis 160° gab unter Einhaltung der Fractionen :

bis 156°; 156 bis 157°; 157 bis 158°; 158 bis 159°; 159 bis 160°

nach gleichfalls 10 Fractionirungen eine Hauptmenge 160 bis 160,5°. Diese für sich nochmals 10 systematischen Destillationen unterworfen, lieferten ein Hauptproduct 159 bis 159,5°, wovon $^2/_3$ bei 159° C. übergegangen waren. So wurden aus den ursprünglichen 3664 Grm. Rohsäure 841 Buttersäure vom Siedepunkt 159 bis 159,5° C. erhalten.

Diese Säure wurde nun, nachdem man sie mit P_2O_5 entwässert hatte, wodurch noch eine Spur von Wasser entfernt werden konnte, im Pl. A. Nr. II fractionirt. Sie ging zwar gänzlich innerhalb 1° über, dennoch wurden Fractionen von 0,3° eingehalten. Nach wenigen Destillationen, wobei nur sehr kleine Mengen niedriger und höher siedender Theile entfernt werden konnten, ging die ganze Menge der Buttersäure innerhalb 0,25° über.

Da bei diesem letzten Versuche :

Lftdr. 743 MM.; Lufttp. + 16° C.; T. d. a. Fds. + 20° C.; Nr. I im Dpf. + 40°; Angabe 160,1 (als Mittel von 160 bis 160,25°)

C. A.	159,07	162,30° C.,
C. f. Fd.	2,54	
C. f. Dr.*)	0,69	

und somit berechnet sich der c. u. r. Sdpkt. der Buttersäure zu 162,30° C.

---

*) Nach Landolt's Ermittelung 0,041° C. für je 1 MM. Differenz.

Mit dem Drahtnetzapparate gelingt die Darstellung einer Säure vom Siedepunkt 158 bis 160° vergleichsweise viel rascher. Ueberraschend schnell zerlegen sich die Fractionen zwischen 135 und 145°. Aus der oben erwähnlen Tromsdorff'schen Säure, welche im Pl. A. nach dem Entwässern mit P_2O_5 bei 145° zu sieden anfängt, wurde nach 10 bis 15 Destillationen das Hauptproduct, $^3/_4$ der Gesammtmenge, als zwischen 159 und 160° siedend erhalten. Bei sorgfältiger Fractionirung dieser Säure wurden, als probeweise eine zweite Siedepunktsbestimmung ausgeführt wurde, nach 6 systematischen Fractionirungen 76 pC. der Gesammtmenge als zwischen 159,6 und 160,1° siedend erhalten. In diesem Falle berechnet sich, da :

Lftdr. 744 MM.; Lfttp. + 18° C.; Nr. I im Dpf. + 10°; T. d. a. Fd. = 32° C.; Angabe im Mittel 159,8, und somit :

C. A. 158,77
C. f. Fd. 2,93
C. f. Dr. 0,65
} 162,35° C.,

der c. und r. Sdpkt. der Buttersäure zu 162,35° C.

Die reine Buttersäure, deren c. und r. Sdpkt. demnach im Mittel dieser zwei übereinstimmenden Versuche bei 162,32° C. liegt, ist eine farblose, optisch-inactive, in Wasser nach allen Verhältnissen lösliche, der concentrirten Essigsäure ähnlich riechende Flüssigkeit, die nur beim Verdunsten, also verdünnt, den bekannten Buttersäuregeruch, aber nur schwach zeigt. Ihr spec. Gewicht beträgt bei + 14° C. 0,9580. Sie zieht beim Aufbewahren allmälig Feuchtigkeit aus der Luft an. Sie erstarrt leicht bei — 19° C. zu einer perlmutterglänzenden blätterigen Masse. Sie fing erst bei — 2° C. theilweise zu schmelzen an, und war bei + 2° C erst vollständig geschmolzen. Ihr Schmelzpunkt liegt demnach um 0° C.

Die Analyse ergab :

1. 0,1705 Grm. gaben 0,3395 CO_2 und 0,1495 H_2O.
2. 0,2625 Grm. gaben 0,5235 CO_2 und 0,2280 H_2O.

	Berechnet	Gefunden	
		1.	2.
C	54,54	54,30	54,38
H	9,09	9,74	9,65.

Von dieser reinen Säure wurden nachfolgende Verbindungen dargestellt.

Buttersaurer Aethyläther.

Wurde nach der Vorschrift von P e l o u z e durch Vermischen von Buttersäure, Alkohol und Schwefelsäure, und durch Abscheiden des nach einiger Zeit gebildeten Aethers mit Wasser dargestellt. Der gut gewaschene und mit Potasche entwässerte Aether ging im Pl. A. Nr. II der Hauptmenge nach bei 118,9 bis 119,1° über. Wie sich beim Behandeln dieser Fraction mit P_2O_5 erwies, war sie noch etwas wasserhaltig. Nach dieser Entwässerung stieg das Thermometer bei neuerlicher Destillation rasch auf 119,25°. Die Hauptgewichtsmenge ging bei 119,5° über, indem sich der Siedepunkt bis zum Trockenwerden des Destillationsgefäfses bei dieser Temperatur hielt. Da

Lftdr. 733 MM.; Lfttp. + 14° C.; Nr. I im Dpf. bis + 12°; T. d. a. Fd. + 18° C. Angabe 119,5 und somit :

C. A.	118,41	121,09° C.,
C. f. a. Fd.	1,68	
C. f. Dr.	1,00	

so liegt der c. und r. Sdpkt. des buttersauren Aethyläthers bei dieser Darstellung bei 121,09° C. Früher fand ich den Siedepunkt desselben aus Jodäthyl und reinem buttersaurem Silber bereiteten Aethers zu 121,07° C. Das spec. Gewicht wurde diefsmal bei + 17° C. zu 0,8990 gefunden, die Analyse ergab diefsmal folgendes Resultat :

0,2505 Grm. gaben 0,5675 CO_2 und 0,2390 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	62,06	61,78
H	10,34	10,60

Buttersaures Silber.

Krystallisirt aus heifs gesättigter Lösung beim Erkalten meist in häufig büschelförmig oder kohlartig vereinigten kurzen, säulenartigen, glänzenden Blättchen, die sich nicht leicht schwärzen. 1 Th. Salz erfordert bei + 14° C. 202 Th. Wasser zur Lösung, insofern 5,887 Grm. Lösung 0,029 Grm. Salz hinterliefs. Dagegen löst sich 1 Th. Salz schon in circa 72 Th. kochendem Wasser. Das im Wasserbad getrocknete Salz ist wasserfrei.

1. 0,2240 Grm. gaben 0,2015 CO_2 und 0,0775 H_2O.
2. 0,2110 Grm. gaben 0,1170 Silber.

	Berechnet	Gefunden
C	24,61	24,53
H	3,58	3,84
Ag	55,38	55,45

Buttersaurer Kalk.

Krystallisirt beim Verdunsten seiner wässerigen Lösung über Schwefelsäure in büschelförmig vereinigten, breiten, durchsichtigen glänzenden Nadeln. 2,385 Grm. bei + 14° C. gesättigte Lösung hinterliefsen 0,531 Grm. Salz, in einem zweiten Falle 1,686 Grm. derselben Lösung 0,365 Grm. Wasserbadrückstand. Danach erfordert im ersten Falle 1 Th. Salz bei + 14° C. 3,5 Th., im zweiten Falle 3,6 Th. Wasser zu seiner Lösung. Der im Wasserbade getrocknete buttersaure Kalk enthält 1 Aeq. Krystallwasser :

1. 0,1825 Grm. gaben bei der Verbrennung 0,1155 HO.
2. 0,4350 Grm. gaben 0,1760 Ca_2CO_2.

	Berechnet			
	a.		b.	
	$2(C_4H_7CaO_2) + H_2O$		$C_4H_7CaO_2 + H_2O$	Gefunden
Ca	17,19	Ca	16,00	16,18
H	6,89	H	7,20	7,03

Die kalt gesättigte Lösung erstarrte, in Uebereinstimmung mit früheren Angaben, fast vollständig, wenn man sie bis nahezu zum Sieden erhitzte.

Buttersaurer Baryt.

Krystallisirt beim Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure genau wie das Kalksalz. 1,617 Grm. bei + 14° C. gesättigte Lösung hinterliefsen beim Verdampfen im Wasserbade 0,471 Grm. Salz. Danach verlangt 1 Th. Salz bei + 14° C. 2,43 Th. Wasser zur Lösung. Das im Wasserbad getrocknete Salz war wasserfrei :

1. 0,6230 Grm. gaben 0,3960 Ba_2CO_3.
2. 1,0065 Grm. gaben bei Verbrennung 0,4260 HO.

	Berechnet	Gefunden
Ba	44,05	44,20
H	4,50	4,72

V. Abscheidung von Propyl- und Butylalkohol aus den alkoholischen Gährungsproducten von Getreide und Melasse.

Ich habe die Leistungsfähigkeit des Drahtnetzapparates auch an diesem Thema, welches unter die schwierigsten Aufgaben der fractionirten Destillation zählt, erprobt und mich von Neuem von den Vortheilen überzeugen können.

Der bei diesen Versuchen erhaltene Propyl- und Isobutylalkohol dient später häufig als Rohmaterial bei Fortsetzung der Untersuchung über den Aufbau der Fettalkohole. Die Art ihrer Gewinnung und der Grad der Reinheit ist deshalb für diese Versuche von Wichtigkeit, und da aufserdem von mancher Seite Interesse für meine Erfahrungen über dieses Thema vorhanden sein dürfte, so lasse ich dieselben hier nachfolgen.

Zunächst sei erwähnt, dafs es nicht zweckmäfsig ist, käufliches sogenanntes Fuselöl zur Abscheidung von Propyl- und Butylalkohol zu benutzen. Es kommen nur zu oft Fuselöle im Handel vor, welche zwar Aethylalkohol, kaum aber Propyl- und Butylalkohol enthalten. Es ist mir in drei Fällen, in welchen ich Fuselöle verschiedener Bezugsquellen in Unter-

suchung nahm, nicht geglückt, Propylalkohol abzuscheiden und die Menge vorhandenen Butylalkohols war unbedeutend.

Das zweckmäfsigste Rohproduct zur Gewinnung von Propyl- und Butylalkohol ist ein fuseliger Weingeist.

Jeder Praktiker der Spiritusraffinerie kennt den Moment, wo bei Rectification des Weingeists das Product sich *bricht*. Ein verändertes spec. Gewicht, ein kaum merklicher Fuselgeruch und später eine geringe milchige Trübung sind die Anzeichen. Zeigt das Product nach dem *Brechen* am Meifsner'schen Apparate etwa 71 Gewichtsprocente an (der Schwimmer der Fabrik markirte 78,5000), so ist es geeignet zur Gewinnung von Propyl- und Butylalkohol. Dieses Product enthält bereits namhafte Mengen von Wasser, riecht schwach nach Fusel, trübt sich beim Mischen mit Wasser und scheidet etwas Oel ab. Der verarbeitete Alkohol stammte aus Rohproducten, die theils aus Getreide, theils aus Melasse erhalten waren und vor der Rectification vermischt wurden.

Der Alkohol wurde zunächst mit Potasche entwässert, welche ihm etwa $^1/_6$ Volum Wasser entzog und hierauf in Portionen von $1^1/_2$ Liter aus Glaskolben aus dem Wasserbade destillirt. Am Kolben befand sich ein Glasaufsatz von 80 MM. Länge und 16 MM. Lichte. In denselben waren hintereinander 15 Näpfchen aus gewöhnlichem Messingdrahtnetz gefertigt eingeschoben. Als die Temperatur bis auf 83° gestiegen war, ging aus dem Wasserbade nichts mehr über. Das Destillat war fast reiner Aethylalkohol*); der nach Fusel riechende

*) Bei wiederholter Destillation des Aethylalkohols, und auch beim Fractioniren des höher siedenden, erhielt ich zuletzt nicht unbeträchtliche Mengen einer Fraction 80 bis 80,25° C. Der Geruch dieser Fraction liefs auf die Gegenwart von Trimethylcarbinol schliefsen. Als ich jedoch diese Fraction in Jodüre umwandelte und diese fractionirte, gelang es mir nicht, den Beweis für die Gegenwart des Trimethylcarbinols herzustellen. Ich erhielt nur Jodäthyl.

Rückstand bildete das eigentliche Rohmaterial für die Gewinnung des Propyl- und Butylalkohols.

Man sättigt diesen Rückstand mit gepulvertem Kali, kocht sechs Stunden am rückfliefsenden Kühler im Wasserbade, versetzt mit gleichem Volumen Wasser, zieht den Alkohol ab und entwässert das Destillat mit Potasche. Nachdem man den Alkohol nun noch dreimal über hinreichende Mengen geglühter Potasche destillirt hat, ist er wasserfrei genug, um einer Reihe systematischer Fractionirungen im Pl. A. Nr. II unterworfen zu werden. Man hält hierbei zweckmäfsig die folgenden Fractionen ein :

a	*b*	*c*	*d*	*e*	*f*	*g*	*h*
unter 82°;	82-85°;	85-89°;	89-94°;	94-100°;	100-103°;	103-105°;	105-110°;

i	*k*	*l*	*m*
110-115°;	115-120°;	120-125°;	Rückstand.

e ist, wenn hinreichend oft fractionirt, fast reiner Propylalkohol, *d*, *f* und *g* enthalten noch namhafte Mengen von Propylalkohol, wie sich aus der Fractionirung der daraus dargestellten Jodüre ergab. Die Reindarstellung von Propyljodür aus diesen Fractionen ist jedoch so schwierig und mit so beträchtlichem Verluste an Material verknüpft, dafs es in der Praxis zu empfehlen wäre, solche Zwischenfractionen anzusammeln und sie alsdann erst wieder auf die Fraction 94 bis 100° zu verarbeiten, ehe man das Jodür bereitet.

h, *f*, *i* eignen sich vorzüglich zur Gewinnung von Isobutylalkohol. Sie enthalten noch immer Propylalkohol, so dafs dieser, bei gröfseren Mengen von Material, im Pl. A. noch leicht abgeschieden werden kann. Diese drei Fractionen sind äquivalent dem von Trommsdorff in den Handel gebrachten Butylalkohol (75 pC., nach Fractionirung der Jodüre, wie die Preisliste besagt). Sie enthalten nur sehr wenig Amylalkohol, und wenn mehrere Pfunde des Trommsdorff'schen Butylalkohols zur Verfügung stehen, kann man mit dem Pl. A. nicht unbeträchtliche Mengen von Propylalkohol daraus abscheiden.

Da sich der Butylalkohol leichter scheidet, so wird hierbei leicht ganz reiner Butylalkohol erhalten.

i, k, l zerlegen sich leicht. Niemals konnte ich auch nur die geringste Menge des bei 116 bis 117° C. siedenden normalen Butylalkohols entdecken. Selbst als ich die aus einer grofsen Menge Rohproductes mir zuletzt verbliebene Zwischenfraction, 110 bis 120° C. in Jodüre umwandelte, konnte ich auch nicht die geringste Spur von normalem Butyljodür abscheiden.

Aus 8 Liter des oben erwähnten gebrochenen Weingeistes wurden beispielsweise erhalten :

5 Liter Aethylalkohol, Fraction 77 bis 85°;

450 Grm. Propyl- und Butylalkohol, Fractionen 85 bis 115°

700 Grm. Amylalkohol, Rückstände über 115°.

Auf mühsame und umständliche Weise ermittelte ich durch Ueberführung jeder einzelnen Fraction des Alkoholgemisches in Jodür und durch Fractionirung der Jodüre, dafs die Fractionen 85 bis 115°, als Ganzes genommen, etwa 1 Th. Amylalkohol, 4,5 Th. Butylalkohol, 6,2 Th. Propylalkohol und 2 Th. Aethylalkohol enthielten. Aus 8 Liter des ursprünglichen gebrochenen Weingeistes konnten etwa 60 Grm. Propylalkohol in Form von reinem Jodpropyl gewonnen werden. Nimmt man an, dafs die zuletzt gebliebenen Zwischenfractionen, die hauptsächlich, weil ihre Menge nur noch gering, sich nicht weiter zerlegen liefsen, zur Hälfte aus dem einen, zur Hälfte aus dem anderen Alkohol beständen, so berechnet sich die Gesammtmenge des Propylalkohols auf 170 Grm. und das Rohproduct, auf welches ich aufmerksam gemacht, der fuselige Weingeist, hätte demnach circa 3 pC. Propylalkohol enthalten.

Der Verlauf der von mir eingehaltenen einzelnen Fractionirungen ergiebt sich aus der nachfolgenden Destillationstabelle. Dieses Resultat wurde mit dem Rückstande von 4 Liter des oben erwähnten Weingeistes erhalten. Nur von den Hauptfractionen sind hier die Gewichtsangaben gemacht.

Gewicht der Fractionen in Grammen:

Operationen:	*a*, *b*. unter 85°	*c*. 85-89°	*d*. 89-94°	*e*. 94-100°	*f*, *g*. 100-105°	*h*. 105-110°	*i*. 110-115°	*k*. 115-120°	*l*. 120-125°	*m*. über 125°
		720			105			100		300
fg, *h*, *i*, *k*, *l* werden je 2mal destillirt:		805			75			60		
c, *d*, *e* wird 2mal, *fg*, *h*, *i* wird 1mal:	590	145			20	45				
c, *d*, *e*, *fg*, *h*, *i*, *k*, *l* je 4mal:	590	172			10	93				
hi, *kl* je 4mal destillirt:	590	180			18	195				
a, *b* je 4mal:	505	260			21					
c, *d*, *e* 4mal, dann alle Fractionen 1mal:	600	77	70	22	16	85	175			
c und *fg* werden 3mal destillirt:		6	120	26	6					
d und *hi* werden 3mal destillirt:		50	30	35	20	140		350		

Es gelang mir nicht, bei den zu Gebote stehenden Mengen der Fraction 94 bis 100°, diese Fraction durch weiter fortgesetzte Fractionirung noch zu zerlegen. Ich zweifle aber nicht, dafs, falls gröfsere Mengen dieser Fraction von gleicher Reinheit zu Gebote gestanden, es gelungen wäre, durch blofse Destillation im Platindrahtnetzapparat aus den Gährungsproducten direct reinen Propylalkohol zu erhalten.

Ein Vergleich mit den von mir später zu gebenden Eigenschaften der ganz reinen normalen Propylverbindungen, mit den Eigenschaften, wie solche von Pierre und Puchot angegeben werden, zeigt, dafs diese beiden Forscher, welche wohl zuerst *zweifellos* die Existenz des Propylalkohols unter den Gährungsproducten nachgewiesen, das von ihnen angestrebte Ziel, durch blofse Destillation aus den Gährungsproducten direct vollkommen reinen Propylalkohol zu erhalten, noch nicht ganz erreicht haben. Das Product, welches endlich Chancel neuerlich als Propylalkohol aus Gährungsproducten isolirt hat, war ein ganz unreiner Propylalkohol; denn die Angaben über die Eigenschaften der zahlreich daraus dargestellten Derivate weichen am meisten unter allen anderen von den Eigenschaften der reinen Propylverbindungen ab.

Die oben erwähnte Fraction 94 bis 100° C. war soweit reiner Propylalkohol, dafs man daraus mit leichter Mühe vollkommen reines Brom- oder Jodpropyl gewinnen konnte. Ich habe der Darstellung von Jodpropyl den Vorzug gegeben und komme auf die Einzelnheiten dieser Versuche noch zurück. Zunächst sei hier noch die weitere Zerlegung des Alkoholgemisches Fraction 105 bis 115°, resp. die Gewinnung von reinem Isobutylalkohol aus dieser Fraction näher beschrieben. Diese Fraction ist, wie ich schon erwähnt habe, identisch mit dem von Trommsdorff in den Handel gebrachten reinen Butylalkohol.

Von diesem Alkohol wurden beispielsweise 5 Pfund in

Arbeit genommen. Mit Potasche konnte der Alkohol nicht weiter entwässert werden. Er ging bei den ersten Destillationen zwischen 105 und 115° über, mit einer Hauptfraction 107 bis 110°. Durch fortgesetzte Destillation im Drahtnetzapparat konnte aber eine nicht unbeträchtliche Menge niedriger siedender, sehr propylalkoholreicher Fractionen erhalten werden. Eben so wurde daraus noch eine zwar kleinere, aber immerhin ansehnliche Quantität von Amylalkohol entfernt. Von normalem Butylalkohol fand sich keine Spur vor. Die zuerst eingehaltenen Fractionen waren folgende:

bis 103°; 103-105°; 105-106°; 106-107°; 107-109°; 109-110°; 110-114°; 114-120°; 120-125°; Rückstand,

und wurde hierbei nach etwa 40 Destillationen in dem bereits erwähnten Messingdrahtnetzaufsatz von 80 MM. Länge 1200 Grm. Butylalkohol als Hauptfraction 107 bis 109° erhalten. Indem die Nebenfractionen nun vernachlässigt wurden und nur die Hauptfraction 107 bis 109° unter Einhaltung derselben Fractionen von Neuem und zwar unter Aufarbeitung der daraus erhaltenen Nebenfractionen, dreimal destillirt wurde, erhielt man 960 Grm. als Hauptfraction 107 bis 108° C. Diese für sich allein nochmals in gleicher Weise viermal destillirt, lieferten 800 Grm. Butylalkohol vom Siedepunkt 107,5 bis 107,9°. Dieses Product nun endlich zerlegte sich bei noch weiterem Fractioniren in der Art, wie nachfolgende Tabellen zeigen:

a) 800 Grm. Fraction 107,5 bis 107,9° C. nach zwei Destillationen:

107-107,5°	107,5-107,7°	107,7-107,9°	107,9-108,1°	Rückstand.
22 Grm.	750 Grm.		8 Grm.	

b) 750 Grm. Fraction 107,5 bis 107,9° C. zweimal destillirt:

107°-107,7°	107,7-107,9°	107,9-108,1°	Rückstand.
60 Grm.	274 Grm. 36 pC.	384 Grm. 41 pC.	20 Grm.
	658 Grm. = 87 pC.		

Diese beiden Tabellen deuten an, dafs eine weitere Rei-

nigung nicht mehr zu erwarten war, und der Alkohol, von welchem 87 pC. der Gesammtmenge zwischen 0,4° C. übergingen, als rein angesehen werden durfte. Nimmt man das wirkliche Mittel 107,9° als Angabe, so berechnet sich, da :

Lftdr. 736 MM.; Lfttp. + 19° C.; Nr. I im Dpf. bis + 45°; T. d. a. Fd. + 31° C. und somit :

C. A. 106,79
C. f. a. Fd. 0,88
C. f. Dr. 0,72
} 108,39° C.,

der c. und r. Sdpkt. des Isobutylalkohols zu 108,39° C.

Der so gereinigte Alkohol war eine vollkommen farblose, dickliche, optisch-inactive Flüssigkeit, welche nur hinterher einen sehr schwachen, an Fusel erinnernden Geruch hatte. 1 Th. dieses Alkohols löste bei + 15° C. 0,15 Th. Wasser auf, war aber selbst erst in 10 Th. Wasser von + 15° C. vollkommen klar auflöslich. Das spec. Gewicht wurde bei + 18° C. zu 0,8003 gefunden.

Die Verbrennung ergab :

1. 0,5910 Grm. gaben 1,4010 CO_2 und 0,7100 H_2O.
2. 0,4875 Grm. gaben 1,1535 CO_2 und 0,5920 H_2O.

	Berechnet	Gefunden	
		1.	2.
C	64,86	64,65	64,51
H	13,51	13,34	13,49.

Das hier beschriebene Präparat findet in später zu beschreibenden Versuchen mehrfach Verwendung, so zur Bereitung von Isobuttersäure und Isobutylaldehyd, zur Darstellung anderer Isobutylderivate, z. B. Isobutylamin, endlich zur Umwandlung in Trimethylcarbinol. Ich werde mich an den betreffenden Stellen darauf beziehen.

VI. Trennung von Jodäthyl, Jodpropyl und Jodbutyl.

Ich habe schon früher erwähnt, dafs die bei fractionirter Destillation des Rohalkohols erhaltenen Fractionen 89 bis 94°, 100 bis 103° und 103 bis 105° noch namhafte Mengen von

Propylalkohol neben Aethyl- und Butylalkohol enthalten, dafs es aber nicht zweckmäfsig ist, die Fractionen zur Gewinnung von Jodpropyl und Jodbutyl in Jodüre zu verwandeln, sondern zweckmäfsiger, so weit es eben den zu Gebote stehenden Mengen nach möglich, zuerst daraus Alkohol vom Siedepunkt 94 bis 100° und 105 bis 110° abzuscheiden. Der starke Destillationsverlust, welcher bei den Jodüren durch Verdunstung stattfindet, gestattet kein allzulang fortgesetztes Fractioniren. Geschieht diefs dennoch, so stehen die erhaltenen Mengen reiner Jodüre nicht im Verhältnifs zum Verlust und zum Zeitaufwand.

Beim Fractioniren der Gemenge von Jodäthyl, Jodpropyl, Jodbutyl und Jodamyl hielt ich mit Vortheil nachfolgende Fractionen ein:

unter 75°; 75-80°; 80-90°; 90-95°; 95-100,1°; 100,1-101,5°; 101,5-102,5°; 102,5-102,9°; 102,9-104°; 104-106°; 106-111°; 111-116°; 116-118°; 118-120° und Rückstand.

Die Fractionen 100,1 bis 102,9° stellen, wenn hinreichend lange fractionirt, normales Jodpropyl, die Fractionen 118 bis 120° Isobutyljodür in ziemlich reinem Zustande dar. So erhielt ich z. B. aus 230 Grm. Alkohol vom Siedepunkt 94 bis 100° 455 Grm. rohes Jodür und daraus nach dem Fractioniren 240 Grm. Jodpropyl vom Siedepunkte 101,5 bis 102,5° C.

Normales Jodpropyl.

Es ist zweckmäfsig, mit der letzten Reinigung des Jodpropyls zu warten, bis man 500 bis 600 Grm. bereits nahezu reines Jodpropyl vom Siedepunkt 101 bis 102,5° beisammen hat. Mit kleinen Mengen gelingt die völlige Reindarstellung nicht.

Als ich 610 Grm. so gereinigtes Jodpropyl neuerlich einer sehr sorgfältigen fractionirten Destillation im Pl. A. Nr. II unter Einhaltung der Fractionen

bis 101,5°; 101,5-101,9°; 101,9-102,1°; 102,1-102,5°; 102,5-102,9° und Rückstand

unterwarf, erhielt ich zuletzt, als ein weiteres Destilliren sichtlich kein Resultat mehr erzielte, 405 Grm. als zwischen 101,9 bis 102,1° siedend. Da hierbei

Lftdr. 741 MM.; Lfttp. + 16° C.; Nr. I im Dpf. bis + 40°; T. d. a. Fd. + 30° C. und die Angabe im Mittel 102°; da ferner:

C. A.	100,89	102,25° C.,
C. f. a. Fd.	0,70	
C. f. Dr.	0,66	

so berechnet sich somit der c. und r. Sdpkt. des aus Gährungsalkoholen erhaltenen normalen Jodpropyls zu 102,25° C.; das spec. Gewicht wurde bei + 16° C. zu 1,7472 gefunden.

Die Analyse ergab, dafs dieses Präparat als rein angesehen werden konnte.

1. 0,7115 Grm. gaben 0,9765 AgJd.
2. 0,7320 Grm. gaben 1,0055 AgJd.
3. 0,2860 Grm. gaben 0,2240 CO_2 und 0,1190 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	21,17	21,36
H	4,11	4,62
Jd	74,70	74,16; 74,23.

Dieses normale Jodpropyl findet in der Fortsetzung der Untersuchung über den Aufbau der Fettalkohole gleichfalls mehrfach Verwendung und werde ich mich dorten darauf beziehen.

Isobutyljodür.

Das Isobutyljodür wurde einestheils neben dem Jodpropyl als höher siedender Antheil des Rohjodürs erhalten, anderntheils aber sowohl aus dem ganz reinen Butylalkohol, als auch aus Isobutylalkohol, der zwischen 105 und 108° C. siedete, dargestellt.

Im ersteren Falle wurde zunächst eine Fraction 118 bis 122° abgeschieden, die, als sie bereits mehrmals destillirt war, in der Menge von 417 Grm. im Pl. A. Nr. II einer erneuerten

sehr sorgfältigen Fractionirung unterworfen wurde. Die bei 116° ins Sieden gerathende Flüssigkeit wurde in folgende Fractionen zerlegt :

bis 118,9°; 118,9-119,1°; 119,1-119,5°; 119,5-119,9°; 119,9-120,1°; 120,1-120,5°; 120,5-121,5° und Rückstand.

Als der Zweck der Destillation erreicht war, erhielt man 232 Grm. einer zwischen 119,9 bis 120,1° siedenden Hauptfraction.

Da hierbei

Lftdr. 750 MM.; Lfttp. + 18° C.; Nr. I im Dpf. bis + 10°; T. d. a. Fd. + 45° C., die Angabe im Mittel 120° und

C. A.	118,91	120,57° C.,
C. f. a. Fd.	1,24	
C. f. Dr.	0,37	

so berechnet sich demnach der c. und r. Sdpkt. des Isobutyljodürs zu 120,57° C.; das spec. Gewicht wurde bei + 19,5° C. zu 1,6081 gefunden.

Zur Darstellung einer anderen gröfseren Menge von Isobutyljodür wurde das Jodür aus Butylalkohol vom Siedepunkt 105 bis 108°, nach dem Entwässern mit P_2O_5 unter Einhaltung der Fractionen :

bis 111°; 111°-114°; 114-116,1°; 116,1-117,5°; 117,5-118,1°; 118,1-118,9°; 118,9-119,1°; 119,1-119,5°; 119,5-119,9°; 119,9-120,1°; 120,1-122°; Rückstand,

im Pl. A. fractionirt. Zuerst wurden 350 Grm. als zwischen 119,5 und 120,1° siedend erhalten. Diese gaben dann 310 Grm. zwischen 119,9 und 120,1° ab, und als nun abermals destillirt wurde, gingen 295 Grm. zwischen 119,9 und 120,1° über. Auch in diesem Falle durfte die Substanz als rein angesehen werden.

Da nun bei dieser zweiten Siedepunktsbestimmung

Lftdr. 740 MM.; Lfttp. + 14° C.; Nr. I im Dpf. bis + 40°; T. d. a. Fd. + 39° C.; Angabe 120° und :

C. A.	118,91	120,63° C.,
C. f. a. Fd.	0,98	
C. f. Dr.	0,74	

so liegt der c. und r. Sdpkt. des Isobutyljodürs nach dieser

zweiten Bestimmung bei 120,63° C. Die beiden Bestimmungen zeigen also nur eine Differenz von 0,06° C.

Die Analyse ergab folgenden Jodgehalt:

1. 0,7365 Grm. gaben 0,9395 AgJd.
2. 0,5125 Grm. gaben 0,6520 AgJd.
3. 0,4435 Grm. gaben 0,5635 AgJd.

Berechnet	Gefunden		
	1.	2.	3.
69,00 pC. Jd	68,93	68,73	68,66.

Schliefslich will ich nicht verabsäumen hervorzuheben, dafs mich Herr V. v. Zotta bei Durchführung der vorstehenden, oft rein mechanischen und reizlosen Versuche vielfach mit seltener Ausdauer, Geduld und Gewissenhaftigkeit unterstützt hat.

Lemberg, den 10. October 1871.

Ueber die Chlorhydrate des Hydroxylamins;

von *W. Lossen.*

Aufser dem früher *) beschriebenen, dem Salmiak analog zusammengesetzten Chlorhydrat NH_3O, HCl bildet das Hydroxylamin noch zwei Chlorhydrate, ein *Halb-Chlorhydrat,* $2\,NH_3O$, HCl, und ein *Zweidrittel-Chlorhydrat,* $3\,NH_3O$, $2\,HCl$, welche man beide leicht durch Zusatz von freiem Hydroxylamin zu dem gewöhnlichen Chlorhydrat erhalten kann.

Hydroxylamin-Halbchlorhydrat.

Setzt man zu einer concentrirten wässerigen Lösung des gewöhnlichen Chlorhydrats eine alkoholische Lösung von freiem

*) Diese Annalen Suppl.-Bd. VI, 226.

Hydroxylamin, so scheidet sich das Halbchlorhydrat aus, meist in sehr dünnen, die Flüssigkeit vollständig durchwachsenden Blättchen, seltener in Nadeln, zuweilen auch in Gestalt von Tropfen, die allmälig krystallinisch erstarren. Das Salz wird am besten zunächst mit absolutem Alkohol, in welchem es kaum, darauf mit absolutem Aether, in welchem es gar nicht löslich ist, gewaschen; saugt man danach einen trockenen Luftstrom darüber, so ist es in wenigen Minuten völlig rein. Da bei Darstellung des Salzes die Concentration der Lösung nicht ohne Bedeutung ist, so seien beispielsweise folgende speciellere Angaben beigefügt. Eine Lösung von 42 Grm. einfach-salzsaurem Hydroxylamin in 48 Grm. Wasser wurde versetzt mit einer Lösung von etwa 20 Grm. Hydroxylamin in 260 Grm. absolutem Alkohol *). Es fielen circa 28 Grm. Halbchlorhydrat direct aus, also bei weitem nicht die theoretisch zu erwartende Menge. Zusatz von Aether zu der Mutterlauge schied zwar weitere undeutliche Krystallisationen aus, nach ihrem Chlorgehalt (36,69 pC.) waren diese aber ein Gemenge von Halb- und Zweidrittel-Chlorhydrat. Nachdem die Mutterlauge von diesen letzteren bei sehr mäfsig erhöhter Temperatur eingeengt und dann nochmals mit Alkohol versetzt war, schieden sich aus derselben Krystalle von reinem Zweidrittel-Chlorhydrat (sie enthielten 41,18 pC. Chlor) aus. — Das Halb-Chlorhydrat kann in gröfseren Krystallen erhalten werden, wenn man es in möglichst wenig Wasser bei sehr wenig erhöhter Temperatur auflöst; die beim Erkalten oder beim Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure sich ausscheidenden Krystalle sind lange, anscheinend rhombische Prismen, combinirt mit Makro- und Brachypinakoïd und Makrodoma. Doch geben die Lösungen schon bei gewöhn-

*) Die alkoholische Lösung war bereitet durch Ausfällen einer alkoholischen Lösung von Hydroxylaminnitrat mit alkoholischer Kalilauge.

licher Temperatur Hydroxylamin aus, so dafs nur die ersten Krystallisationen aus reinem Halb-Chlorhydrat bestehen, während nachher Zweidrittel-Chlorhydrat auskrystallisirt.

Analysen :

1. 0,2636 Grm. gaben 0,1682 Wasser.
2. 0,4849 Grm. gaben 0,691 Chlorsilber.
3. 0,8048 Grm. gaben 1,1348 Chlorsilber.
4. 0,874 Grm. gaben 1,2305 Chlorsilber.
5. 0,3022 Grm. gaben 0,4212 Chlorsilber.
6. 0,4061 Grm. gaben 0,5693 Chlorsilber.
7. 0,565 Grm. gaben 0,7825 Chlorsilber.

	Berechnet für $2NH_3O, HCl$		Gefunden					
			1. u. 2.	3.	4.	5.	6.	7.
7 H	7	6,83	7,09	—	—	—	—	—
2 N	28	27,32	—	—	—	—	—	—
2 O	32	31,22	—	—	—	—	—	—
1 Cl	35,5	34,63	35,25	34,88	34,83	34,71	34,68	34,26
	102,5	100,00.						

Die Chlorbestimmungen sind mit Material von sechs verschiedenen Krystallisationen gemacht; 2. 3. und 4. beziehen sich auf mit Alkohol aus wässeriger Lösung gefälltes, 5. 6. und 7. auf direct aus Wasser krystallisirtes Salz.

Das Hydroxylaminhalbchlorhydrat löst sich sehr leicht in Wasser und zerfliefst beim Liegen an feuchter Luft. Es schmilzt bei circa 85° zu einer beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit, die aber während des Schmelzens stets schaumig getrübt ist, weil gleichzeitig durch Zersetzung des Salzes Gasentwickelung eintritt. Erhält man es nur eben geschmolzen, so ist die Gasentwickelung eine sehr langsame, bei raschem Erhitzen auf höhere Temperatur wird sie sehr stürmisch. Die Zersetzungsproducte sind unzweifelhaft die nämlichen wie diejenigen des Hydroxylamins und des gewöhnlichen Chlorhydrats. Ueber Schwefelsäure werden die Krystalle des Halbchlorhydrats meist trübe, doch scheint diefs nur durch ein oberflächliches Abtrocknen des sehr hygroscopi-

schen Salzes bedingt zu sein; denn ein wesentlicher Gewichtsverlust findet selbst bei längerem Liegen über Schwefelsäure nicht statt (0,1962 Grm. Salz verloren in einem Monat nur 0,0033 Grm.).

Hydroxylamin-Zweidrittelchlorhydrat.

Man erhält dieses Salz am einfachsten durch gleichzeitiges Auflösen von NH_3O, HCl und $2\,NH_3O$, HCl in möglichst wenig, sehr mäfsig erwärmtem Wasser. Es bildet sich auch beim Verdunsten der Lösungen des Halbchlorhydrats. Es krystallisirt in oft sehr grofsen und sehr flächenreichen, anscheinend rhombischen Krystallen, an welchen hauptsächlich Pyramide, Prisma und Endfläche ausgebildet erscheinen. In vorzugsweise prismatisch ausgebildeten Krystallen wurde es durch Zusatz von Alkohol zu den in gelinder Wärme eingedampften Lösungen des Halbchlorhydrats erhalten.

1. 0,2066 Grm. gaben 0,1275 Wasser.
2. 0,2851 Grm. gaben 59 CC. Stickstoff, feucht gemessen bei 14°,3 und 758,5 MM. Druck.
3. 0,723 Grm. gaben 1,2034 Chlorsilber.
4. 0,4086 Grm. gaben 0,68 Chlorsilber.
5. 0,7858 Grm. gaben 1,3061 Chlorsilber.

	Berechnet für $3\,NH_3O$, $2\,HCl$		Gefunden		
			1. 2. u. 3.	4.	5.
11 H	11	6,39	6,86	—	—
3 N	42	24,42	24,26	—	—
3 O	48	27,91	—	—	—
2 Cl	71	41,28	41,18	41,17	41,12
	172	100,00.			

Das Hydroxylamin-Zweidrittelchlorhydrat zerfliefst an feuchter Luft, löst sich wenig in Alkohol, nicht in Aether, schmilzt bei circa 95° und verhält sich beim Schmelzen und bei raschem Erhitzen auf höhere Temperatur ganz wie das Halbchlorhydrat. Beim Liegen über Schwefelsäure erleidet es keinen nennenswerthen Gewichtsverlust (0,7625 Grm. ver-

loren in einem Monat 0,0026). Eine concentrirte wässerige Lösung von Zweidrittelchlorhydrat, welche beim Verdunsten über Schwefelsäure dieses Salz auskrystallisiren läfst, scheidet auf vorsichtigen Zusatz von Alkohol nicht Zweidrittelchlorhydrat, sondern Halbchlorhydrat aus.

0,6312 Grm. des gefällten Salzes gaben 0,8848 Chlorsilber, entsprechend 34,68 pC. Chlor.

Letztere Beobachtung steht mit der oben erwähnten, dafs aus bei mäfsiger Wärme eingedampften Lösungen des Halbchlorhydrats durch Zusatz von Alkohol Zweidrittelchlorhydrat abgeschieden wird, in scheinbarem Widerspruch; man kann indessen mit ziemlicher Sicherheit annehmen, dafs jene eingedampften Lösungen nicht nur Zweidrittelchlorhydrat, sondern neben demselben das gewöhnliche Einfachchlorhydrat enthalten; denn beim Abdampfen ihrer Lösungen bei Wasserbadhitze gehen sowohl $2NH_3O$, HCl als $3NH_3O$, $2HCl$ in NH_3O, HCl über.

Die Lösungen des Halb- und Zweidrittelchlorhydrats zeigen im Allgemeinen die Reactionen der Lösungen des freien Hydroxylamins; selbstverständlich sind diese unter Umständen durch die in den Verbindungen enthaltene Salzsäure modificirt. So entsteht in Eisenchloridlösung ein Niederschlag von Eisenoxydhydrat; Quecksilber-, Chromsäure- und Silberlösungen werden reducirt, letztere unter gleichzeitiger Fällung von Chlorsilber. In den Lösungen von Kupfersulfat entsteht durch Zweidrittelchlorhydrat momentan ein grüner Niederschlag, der beim Umschütteln rasch verschwindet; die entstehende blaue Lösung entfärbt sich bald unter Ausscheidung von Kupferchlorür. Lösungen des Halbchlorhydrats verhalten sich eben so, nur löst sich der zuerst entstehende grüne Niederschlag nicht so leicht wieder auf, oder er verwandelt sich auch allmälig in Kupferchlorür, ohne sich vorher gelöst zu haben. Erwärmt man Lösungen des Halb- oder Zweidrittel-

chlorhydrats mit Platinchlorid, so entfärbt letzteres sich unter Gasentwickelung, und bei hinreichender Concentration krystallisiren beim Erkalten farblose Nadeln aus, deren Zusammensetzung der Formel $4NH_3O, PtCl_2$ entspricht.

0,2657 Grm. gaben 0,0756 Wasser.

0,3355 Grm. gaben 42,5 CC. Stickstoff feucht gemessen bei 19°,5 und 751 MM. Druck.

0,158 Grm. gaben 0,114 Chlorsilber.

0,1847 Grm. gaben 0,0921 Platin.

	Berechnet für $4NH_3O, PtCl_2$		Gefunden
12 H	12	3	3,16
4 N	56	14	14,34
4 O	64	16	—
2 Cl	71	17,75	17,85
1 Pt	197	49,25	49,86
	400	100,00.	

Dieses Salz ist das erste Salz einer vom Hydroxylamin sich ableitenden Platinbase. Es löst sich ziemlich leicht in Wasser, nicht in Alkohol, zersetzt sich beim Erhitzen auf höhere Temperatur plötzlich. Durch Silbernitrat läfst sich nicht direct der ganze Chlorgehalt ausfällen. Voraussichtlich wird man das Salz auch direct aus Platinchlorür und Hydroxylamin darstellen können *).

*) Bei der Darstellung des gewöhnlichen Hydroxylaminchlorhydrats hat man nach Abscheidung des Salmiaks durch Platinchlorid Lösungen des Hydroxylaminsalzes einzudampfen, die häufig etwas überschüssiges Platinchlorid enthalten. Aus solchen Lösungen setzt sich neben Platinsalmiak oft ein schwerlösliches, in citrongelben Blättchen krystallisirendes Salz ab, dessen Zusammensetzung der Formel $2NH_3, PtCl_4$ entspricht.

0,2515 Grm. gaben 0,0378 Wasser und 0,1324 Platin.

0,4395 Grm. gaben 31,5 CC. Stickstoff, feucht gemessen bei 24° und 761 MM. Druck.

0,1627 Grm. gaben 0,2452 Chlorsilber.

Man hat mitunter aus der Anzahl von Salzsäuremoleculen, die sich mit einem Molecul eines substituirten Ammoniaks verbinden, Schlüsse gezogen auf die Constitution der letzteren. Bekannt ist, dafs man beispielsweise dem Harnstoff eine Constitutionsformel beilegte, welche, obgleich sie 2 Atome Stickstoff enthält, doch in irgend einer Art gestattet, den Harnstoff als Monamin aufzufassen; Veranlassung zu dieser Annahme bot der Umstand, dafs 1 Mol. Harnstoff sich mit nicht mehr als 1 Mol. Salzsäure verbindet. Ueber die Constitution des Hydroxylamins herrscht kein Zweifel; da nun dieser Körper sich in drei verschiedenen Verhältnissen mit Salzsäure verbindet, so erscheint die Folgerung berechtigt, dafs es überhaupt unstatthaft ist, aus der Anzahl von Salzsäure-Moleculen,

---

	Berechnet für $2NH_3, PtCl_4$		Gefunden
6 H	6	1,61	1,67
2 N	28	7,51	8,05
4 Cl	142	38,07	37,28
1 Pt	197	52,81	52,64
	373	100,00.	

Weit seltener beobachtet man unter den nämlichen Umständen ein in dunkelgelben mikroscopischen Nadeln krystallisirendes Salz von der Zusammensetzung $2NH_3, PtCl_2$.

0,3693 Grm. gaben 0,0509 Wasser und 0,2399 Platin.

0,3436 Grm. gaben 30 CC. Stickstoff, feucht gemessen bei 23°,2 und 759 MM. Druck.

	Berechnet für $2NH_3, PtCl_2$		Gefunden
6 H	6	1,99	1,53
2 N	28	9,27	9,79
2 Cl	71	23,51	—
1 Pt	197	65,23	64,96
	302	100,00.	

Ob mit diesen Salzen die bereits bekannten von der nämlichen Zusammensetzung (vgl. Gmelin's Handbuch, 5. Aufl., Bd. III, S. 738 und 751) identisch sind, wurde noch nicht untersucht.

welche sich mit einem Molecul eines substituirten Ammoniaks verbinden, einen Schlufs auf die Constitution des letzteren zu ziehen.

Der Salmiak wird bekanntlich bald als Molecularverbindung aufgefafst, bald als atomistische, unter Annahme der Fünfwerthigkeit des Stickstoffs. Wenn nun auch die Hypothese von der Fünfwerthigkeit des Stickstoffs durch die Zusammensetzung der drei Hydroxylaminchlorhydrate keineswegs widerlegt wird, so erklärt sich die Zusammensetzung *dieser* Verbindungen doch offenbar am *einfachsten,* wenn man annimmt, dafs in allen dreien Salzsäure und Hydroxylamin nur in molecularer Verbindung mit einander stehen. Wollte man das Zweidrittelchlorhydrat als atomistische Verbindung auffassen, so müfste man dem Stickstoff eine noch höhere Werthigkeit als Fünfwerthigkeit beilegen, vorausgesetzt, dafs man für Sauerstoff, Wasserstoff und Chlor die ihnen gewöhnlich zugeschriebenen Werthigkeiten beibehält.

Heidelberg, den 5. October 1871.

Darstellung von absolutem Alkohol;

von *E. Erlenmeyer.*

Die bisher gebräuchlichen Verfahrungsweisen zur Darstellung *gröfserer Mengen* von absolutem Alkohol sind meist sehr zeitraubend, da die in Anwendung kommenden Entwässerungsmittel, wie kohlensaures Kali, entwässerter Kupfervitriol, entwässertes gelbes Blutlaugensalz, Aetzkalk, Aetzbaryt u. s. w. dem Weingeist das Wasser erst bei längerer Einwirkung entziehen. Mit den drei erst genannten Substanzen ist es selbst

bei mehrtägiger Berührung und häufigem Schütteln nicht möglich, vollkommen absoluten Alkohol zu erzielen.

Mendelejeff *), der bei seiner werthvollen Arbeit über die Verbindungen des Weingeistes mit Wasser die verschiedenen Mittel zur Darstellung absoluten Alkohols einer eingehenden Prüfung unterzogen hat, erklärt den Aetzkalk für das praktischste Entwässerungsmittel des Weingeistes. Er sagt a. a. O., „die Stücke des Aetzkalks müssen den Alkohol, der mindestens ein spec. Gewicht von 0,792 bei 20° haben mufs, überragen. Nach 2 Tagen ist alles Wasser entzogen. Will man aber schon nach 2 bis 3 Stunden destilliren, so ist ein vorhergehendes halbstündiges Erwärmen auf 50 bis 60° absolut nothwendig.“ Bei diesem Verfahren sind aber nur die mittleren Portionen des Destillats wasserfrei zu bekommen.

Ich habe das Mendelejeff'sche Verfahren dahin abgeändert, dafs ich den Weingeist mit dem Kalk während $^1/_2$ bis 1 Stunde auf dem Wasserbad am Rückflufskühler zum Sieden erhitze, dann den Kühler umkehre und den Alkohol abdestillire. Ich habe so das ganze Destillat in wasserfreiem Zustand bekommen.

Enthält der Weingeist mehr als 5 pC. Wasser, so ist es nur nöthig ihn zwei- oder mehrmal derselben Behandlung zu unterwerfen. Ist der Weingeist sehr wasserhaltig, so darf man nicht gleich bei der ersten Kochung den Kalk über die Flüssigkeit hervorragen lassen, man füllt am besten den Raum, welchen der Alkohol einnimmt, nur zur Hälfte mit Kalkstücken an, weil sonst das Gefäfs durch die rasche Hydratbildung auseinandergetrieben werden kann. Immerhin lassen sich auf diese Weise mehrere Liter Weingeist in einigen Stunden in absoluten Alkohol überführen.

*) Zeitschrift für Chemie 1865, 260.

Zur Lagerungsformel des Allylalkohols;

von *Ed. Linnemann.*

Die Frage über die Lagerungsformel des Allylalkohols, d. h. der Umstand, ob der Allylalkohol die Methylgruppe enthalte oder nicht, ist, nach eines Manchen Dafürhalten, trotz des Oxydationsversuches von Tollens und einiger anderer einschlägiger Versuche, noch nicht entschieden.

Ich habe nun eine Reaction an der Hand, welche diese Frage endgültig entscheiden mufs; und seit längerer Zeit, bei der Wichtigkeit dieser Frage, für dieselbe interessirt, habe ich mir vorgenommen dieselbe zu lösen, kam jedoch, bei mannigfach laufenden anderen Arbeiten, bis jetzt über die Darstellung des Rohmaterials für diese Versuche, und sie erfordern ein sehr reines Rohmaterial, nicht hinaus. Ich kündige also einstweilen hiermit diesen Versuch an.

Nach einer Reihe von Beobachtungen hat sich mir die allgemeine Regel ergeben, dafs bei Zersetzung der salpetrigsauren Aminbasen der dabei entstehende Alkohol stets einmal die Methylgruppe mehr enthält, als die ursprüngliche Aminbase, so lange die Natur der Aminbase die Neubildung einer Methylgruppe bei gleichbleibendem Kohlenstoffgehalt zuläfst. So entsteht aus dem normalen Propylamin Isopropylalkohol, aus dem normalen Butylamin Isobutylalkohol, aus dem Isobutylamin Trimethylcarbinol. Läfst aber die Natur der Aminbase die Neubildung einer Methylgruppe nicht mehr zu, so entsteht bei Zersetzung der salpetrigsauren Aminbase der zugehörige Alkohol : so aus Isopropylamin, Isopropylalkohol; aus Trimethylcarbinolamin, Trimethylcarbinol.

Enthält nun der Allylalkohol die Methylgruppe, so mufs das salpetrigsaure Allylamin bei seiner Zersetzung den ursprünglichen Allylalkohol mit all seinen bekannten Eigenschaften liefern, oder es entsteht Aceton.

Enthält aber der Allylalkohol die Methylgruppe nicht, so mufs ein neuer, von dem bereits bekannten Allylalkohol verschiedener, die Methylgruppe enthaltender Alkohol entstehen, oder falls dieser existenzunfähig ist ein isomerer Körper, also Propylenoxyd oder Propylaldehyd.

Die Frage wird demnach in bestimmter Weise endgültig entschieden werden.

Lemberg, den 20. September 1871.

Ueber die Fabrikation der Mennige;

von *G. Mercier* *).

Zur Ueberführung des Bleioxyds in Mennige wenden die Fabrikanten im Allgemeinen die nämlichen Oefen an, welche auch zur Herstellung des Bleioxyds aus Blei benutzt werden. Das Bleioxyd wird in den oberen Etagen dieser Oefen oder auch auf der Sohle selbst der Oxydation unterzogen. Die Ausbeute ist bei dieser Art der Fabrikation ganz allgemein aufserordentlich gering und die Operation sehr langwierig; der Erfolg wird ganz wesentlich beeinflufst von den vielen Temperaturschwankungen, denen ein solcher zu zweierlei Zwecken dienender Apparat nothwendig ausgesetzt ist.

Um diesen Fabrikationszweig vervollkommnen und namentlich einen ausschliefslich zur billigen Herstellung von Mennige bestimmten Ofen construiren zu können, hat nun Verfasser untersucht, unter welchen Temperaturbedingungen die Bildung der Mennige vor sich geht.

Durch eine Reihe von Versuchen im Flammofen wurde festgestellt, dafs sich zwar das Bleioxyd in einer viel kürze-

*) Im Auszug aus Annales des Mines [6] XIX, 1.

ren Zeit in Mennige umwandeln läfst als gewöhnlich auf diese Operation verwendet wird, dafs aber Flammöfen dazu sehr wenig geeignet sind. Einmal ist die Gegenwart der Flammengase der Mennigbildung hinderlich; schöne Mennige bildete sich nur an den Stellen, wo durch die Feuerbrücke das Material vor der directen Berührung der Flamme geschützt war, sodann läfst sich die Temperatur eines solchen Ofens nicht genügend constant erhalten; von Zeit zu Zeit gezogene Proben zeigten, dafs in dem Ofen ein fortwährender Wechsel zwischen Bildung und Zersetzung der gebildeten Mennige durch Ueberhitzung statthabe.

Da der Flammofen sich für die Mennigbereitung als unzweckmäfsig erwiesen hatte, wendete Verfasser auf den Rath Rivot's einen gewöhnlichen Muffelofen an. Eine Reihe von Versuchen in der Muffel hat denn auch die Temperaturbedingungen der Mennigbildung genügend klar gelegt.

Die Hauptbedingung — genügenden Luftzutritt natürlich vorausgesetzt — ist Constanz der richtigen Temperatur; denn die Temperatur, bei welcher das Massicot Sauerstoff aufnimmt und diejenige, bei welcher die Mennige zerfällt, liegen sehr nahe bei einander. Die günstigste Temperatur zur Mennigbildung ist nahe der dunklen Rothgluth, ohne jedoch diese zu erreichen. Am raschesten und sichersten ging die Umwandlung des Massicots vor sich, wenn die Kanten des Muffelbodens eben anfingen dunkelroth zu werden; sobald jedoch die Muffel in erheblicher Ausdehnung zur dunklen Rothgluth gelangte, trat Zersetzung der gebildeten Mennige ein und bei längerem Andauern dieser Temperatur wurde die Mennige vollständig in eine schön canariengelbe Masse verwandelt.

Der Verlauf der Mennigbildung ist deutlich zu ersehen aus der folgenden tabellarischen Zusammenstellung der Ergebnisse eines Versuches, bei welchem die auf einer Eisenplatte in die Muffel geschobene Masse von Zeit zu Zeit herausgezogen und gewogen wurde.

Nummer der Wiegung	Dauer des Aufenthalts im Ofen seit der vorigen Wägung	Dauer des Aufenthalts im Ofen seit Beginn des Versuches	Gefundenes Gewicht	Gewichtszunahme seit der vorigen Wägung	Bemerkungen
			Kilgrm.	Grm.	
1	0	0	1,4276	0	Die Platte wog 0k,9276 und trug 0k,500 Massicot.
2	30′	30′	1,4265	—1,1	Die Erscheinung einzelner rother Partieen kündigt die Mennigbildung an.
3	50′	1h,20′	1,4265	0	Ausgesprochener Fortschritt gegen die rothe Farbe hin.
4	40′	2h	1,4270	+0,5	Die ganze Masse ist rosenroth.
5	2h	4h	1,4284	+1,4	Die Masse ist dunkler geworden.
6	2h	6h	1,4302	+1,8	Eine dünne Schicht vom Boden aus ist bereits ziemlich schöne Mennige.
7	2h	8h	1,4310	+0,8	Fortschritt.
8	3h	11h	1,4330	+2,0	Fortschritt.
9	5h	16h	1,4340	+1,0	Die Mennige ist bereits marktfähig.
10	2h	18h	1,4350	+1,0	Die Mennige ist lebhafter roth als vorher.
11	3h,40′	21h,40′	1,4350	0	Weiterer Fortschritt, die Mennige ist feurig geworden. Während dieser ganzen Versuchsperiode wurde etwas stärker erhitzt als vorher, so dafs die Muffel an einigen Stellen Dunkelrothgluth zeigte.
12	1h,5′	22h,45′	1,4288	—6,11	Die Heizthüre bleibt geschlossen; heftiger Zug; die drei Spalten der Muffel leuchten; die Muffel wird erst dunkelroth, dann hellroth; die Mennige zersetzt sich allmälig; beim Herausziehen der Platte findet sich nahe den Muffelwandungen eine schöne gelbe Masse, in der Mitte ein Kern von grauer Farbe mit einer dünnen, auf der Oberfläche blafsrothen Schicht; zwischen Mittelkern und Rändern ist die Masse graugelb; der untere Theil der gelben Masse ist zusammengesintert und halb geschmolzen.

Die in 18 Stunden gebildete Mennige war handelsfähige Waare, aber es bedurfte 21 Stunden 40 Minuten, oder mit Abzug der auf die Wägungen verwendeten Zeit 19h 25 Minuten, um die feurigste Nüance zu erreichen. Dabei war anfänglich, um jede Zersetzung von Mennige zu vermeiden, nicht bis zur äufsersten Temperatur, welche die Mennige ertragen kann, vorgegangen worden. Bei anderen Versuchen wurde dasselbe Resultat in 14 bis 15 Stunden erreicht.

Das Bleioxyd enthielt eine ziemliche Menge von hygroscopischer Feuchtigkeit. Die zweite Wägung ergab eine Gewichtsabnahme; die erhaltene Zahl ist die Differenz zwischen der Zunahme durch Oxydation und der Abnahme durch Wasserverlust.

Die Mennige der elften Wägung war bedeutend schöner, feuriger als die der zehnten, obwohl das Gewicht sich nicht verändert hatte. Ein ähnlicher Fall hatte sich für die Wägungen 3 und 2 ergeben, woraus zu schliefsen, dafs bei der Umwandlung von Massicot in Mennige nicht blofs Sauerstoffaufnahme, sondern auch noch eine gewisse Aenderung des Molecularzustandes statthat. Wenn man Mennige durch ein Metallsieb schlägt, so verändert sie sich, diefs ist anerkannt; sie verliert an Feuer, und das um so mehr, je öfter sie das Sieb passirt. Es wurde zwar nicht constatirt, dafs das Gewicht der Mennige bei diesem Sieben unverändert bleibt, eine Zersetzung ist jedoch sehr unwahrscheinlich. Man mufs also wiederum den Verlust an Feuer einer molecularen Veränderung zuschreiben. Die gröfste Schönheit der Mennige entspricht der gröfsten Gewichtszunahme des Massicot; aber nachdem das Gewichtsmaximum erreicht ist, kann die Mennige noch an Feuer der Farbe gewinnen oder verlieren durch Aenderung ihres Molecularzustandes.

Die Gesammtmenge des vom Massicot beim Uebergang in Mennige aufgenommenen Sauerstoffs beträgt etwa 2 pC.

Die Temperatur bei der Mennigbildung ist immer die gleiche, welche Art von Bleioxyd man auch anwenden mag; sie geht um so schneller und liefert um so feurigere Farbe, je reiner das angewendete Massicot ist; die ordinären Sorten brauchen zur Umwandlung 20 Stunden, während für die reinsten 15 bis 18 Stunden genügend sind.

Bleiweifs liefert eine orangefarbige Mennige die sich unter denselben Bedingungen und eben so schnell wie die gewöhnliche Mennige herstellen läfst.

Die in einigen Stunden bereitete Mennige steht der langsam erzeugten an Feuer der Farbe nicht im Mindesten nach.

Der passendste Ofen zur Mennigfabrikation ist derjenige, in welchem die Temperatur am leichtesten constant erhalten und das Bleioxyd, vor Berührung mit der Flamme geschützt, einem continuirlichen Luftstrom ausgesetzt werden kann.

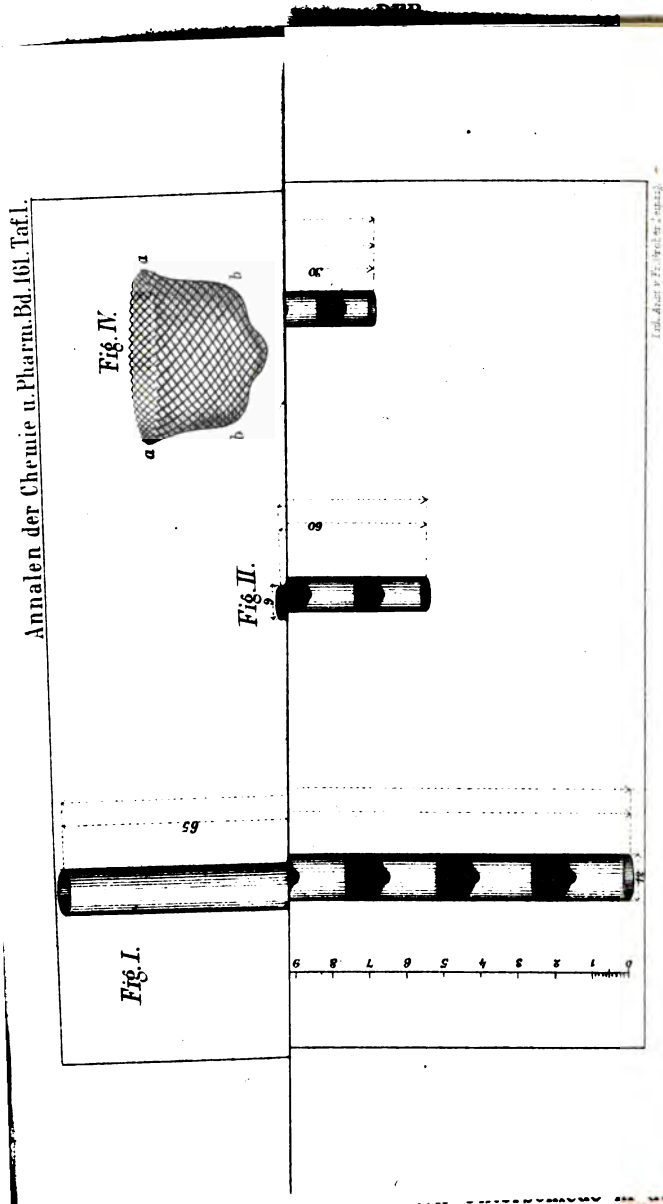
Einen solchen Ofen zum Betrieb im Grofsen hat Verfasser construirt; es ist im Wesentlichen eine grofse Muffel, umspielt von Feuer, welches in einer grofsen Zahl von kleinen Kanälen vertheilt ist. Leicht zu handhabende Schieber in den einzelnen kleinen Kanälen gestatten, die Hitze in jedem Theil der Muffel beliebig zu reguliren. Man soll mittelst dieses Ofens bei ununterbrochenem Betrieb und gutem Gang etwa 4 Tonnen Mennige in 24 Stunden erzeugen können.

Bemerkung;

von ***Aug. Horstmann.***

Bezüglich der gegen mich gerichteten Anmerkung in der Abhandlung von Alex. Naumann „über Dissociation und Rückbildung des carbaminsauren Ammoniums“ Seite 15 des letzten Heftes dieser Annalen, verweise ich auf meine Mittheilung im 15. Hefte dieses Jahrgangs der Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, „über die Anwendung des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie auf chemische Erscheinungen.“

Ausgegeben am 30. November 1871.


Annalen der Chemie u. Pharm. Bd. 161. Taf. I.
Fig. IV.
a
b
a
b
30
Fig. II.
60
9
Fig. I.
65
12
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9

Die Temperatur bei der Mennigbildung ist immer die gleiche, welche [illegible] auch anwenden mag;

Ausgegeben am 30. November 1871.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CLX. Bandes drittes Heft.

Ueber Valeriansäuren verschiedenen Ursprungs;

von *Emil Erlenmeyer* und *Carl Hell.*

Valeriansäure ist bekanntermafsen nicht nur als Erzeugnifs pflanzlichen und thierischen Stoffwechsels beobachtet worden, sondern sie wurde auch durch Einwirkung von Oxydationsmitteln auf sehr verschiedene organische Substanzen künstlich erzeugt. Wenn auch die Untersuchungen sowohl über natürlich vorkommende wie über künstlich dargestellte Valeriansäure meistens in einer Zeit ausgeführt wurden, in welcher man von der Existenzmöglichkeit verschiedener Isomeren noch keine Ahnung hatte, so lassen sich doch in den Angaben verschiedener Forscher über die Eigenschaften ihrer Untersuchungsobjecte gewisse Unterschiede erkennen, die ganz besonders deutlich in den Beschreibungen der Barytsalze hervortreten. Nachdem nun der Eine von uns nachgewiesen hatte, dafs die Valeriansäure aus inactivem Gährungsamylalkohol nicht die Normalsäure, für welche man sie bislang gehalten hatte, sondern eine Isosäure ist, gewann natürlich das Studium der Valeriansäuren verschiedenen Ursprungs ein ganz neues Interesse. Es handelte sich zunächst darum festzustellen, ob die in der Literatur angedeuteten Unterschiede in den Eigen-

schaften der Säuren verschiedenen Ursprungs und ganz besonders in der Krystallisationsfähigkeit ihrer Barytsalze in der That auf einer Verschiedenheit in der relativen Constitution der betreffenden Säuren beruhe, oder ob die Unterschiede, wie Berzelius meinte, nur auf verschiedene Versuchsbedingungen zurückgeführt werden könnten.

Um einen Ueberblick über die verschiedenen zerstreuten Angaben in der reichen Literatur der Valeriansäure zu gewinnen resp. zu bieten, haben wir dieselben in den folgenden Zeilen kurz zusammengefafst.

Zuerst finden wir bei Chevreul*), welcher bekanntlich die Valeriansäure in der Seife des Thrans von Delphinus globiceps und Delphinus phocoena *entdeckte* und Anfangs Phocensäure nannte, die Angabe, dafs er das Barytsalz in durchsichtigen, fettglänzenden, mitunter zolldicken Polyëdern krystallisirt erhalten habe.

Auch das Barytsalz der Säure, welche Chevreul ein Jahr später in den Beeren von Viburnum opulus auffand und mit der Phocensäure für identisch erklärte, scheint dieselben Krystalle geliefert zu haben.

Grote**), welcher durch die Beobachtung von Penz, dafs das über Baldrianwurzel destillirte Wasser saure Reaction zeige, aufmerksam gemacht, die Valeriansäure von Neuem entdeckte und derselben ihren jetzt gebräuchlichen Namen gab, erhielt das Barytsalz als eine Salzkruste ohne deutliche Krystallisation.

Die ausführlichere Untersuchung von Trommsdorff***) über die Säure aus der Baldrianwurzel bestätigte im Allgemeinen die Angaben von Grote. Das Barytsalz beschreibt

---

*) Recherches sur les corps gras pag. 107.

**) Berzelius Jahresb. XI, 225.

***) Diese Annalen VI, 176.

Trommsdorff als ein leicht lösliches, in Prismen krystallisirendes Salz.

Unter den Oxydationsproducten der Choloïdinsäure mittelst Salpetersäure wurde von J. Redtenbacher*) Valeriansäure nachgewiesen, deren Barytsalz in perlmutterglänzenden breiten Blättchen krystallisirte.

Bei der Oxydation der Oelsäure durch rauchende Salpetersäure hatte derselbe Forscher**) eine Valeriansäure erhalten, deren Barytsalz in cholesterinartigen Blättchen anschofs.

Nach F. C. Schneider***) liefern die bei der trockenen Destillation der Fette entstehenden Kohlenwasserstoffe durch Oxydation eine Valeriansäure, deren Barytsalz sich aus der schon dicken Mutterlauge in glänzenden Blättchen ausscheidet.

G. Chancel†) hat für seine Untersuchung über die Destillationsproducte von valeriansaurem Baryt zur Darstellung dieses Salzes Valeriansäure aus der Baldrianwurzel verwendet. Nach seiner Beschreibung krystallisirt das Barytsalz in kleinen durchscheinenden glänzenden Prismen mit 2 Aeq. Wasser. Das Salz verliert an der Luft 2 bis 2,5 pC. Bis 350° erhitzt, verliert es nur sein Krystallwasser.

Auch die Valeriansäure, welche aus dem Römisch-Kamillenöl durch Kochen mit weingeistigem Kali neben Angelicasäure erhalten wird, bildet nach Gerhardt††) ein bei starker Concentration der Lösung krystallisirendes Barytsalz.

Dagegen spricht Prinz L. L. Bonaparte in seiner Abhandlung†††) über die Untersuchung der Valeriansäure aus der Baldrianwurzel von einem Barytsalz, welches nicht zur

*) Diese Annalen LVII, 152.
**) Ebendaselbst LIX, 50.
***) Ebendaselbst LXX, 113.
†) Comptes rendus XXI, 906.
††) Diese Annalen LXVII, 238.
†††) Berzelius Jahresb. XXIII, 340.

Die Temperatur bei der Mennigbildung ist immer die gleiche, welche Art von Bleioxyd man auch anwenden mag; sie geht um so schneller und liefert um so feurigere Farbe, je reiner das angewendete Massicot ist; die ordinären Sorten brauchen zur Umwandlung 20 Stunden, während für die reinsten 15 bis 18 Stunden genügend sind.

Bleiweifs liefert eine orangefarbige Mennige die sich unter denselben Bedingungen und eben so schnell wie die gewöhnliche Mennige herstellen läfst.

Die in einigen Stunden bereitete Mennige steht der langsam erzeugten an Feuer der Farbe nicht im Mindesten nach.

Der passendste Ofen zur Mennigfabrikation ist derjenige, in welchem die Temperatur am leichtesten constant erhalten und das Bleioxyd, vor Berührung mit der Flamme geschützt, einem continuirlichen Luftstrom ausgesetzt werden kann.

Einen solchen Ofen zum Betrieb im Grofsen hat Verfasser construirt; es ist im Wesentlichen eine grofse Muffel, umspielt von Feuer, welches in einer grofsen Zahl von kleinen Kanälen vertheilt ist. Leicht zu handhabende Schieber in den einzelnen kleinen Kanälen gestatten, die Hitze in jedem Theil der Muffel beliebig zu reguliren. Man soll mittelst dieses Ofens bei ununterbrochenem Betrieb und gutem Gang etwa 4 Tonnen Mennige in 24 Stunden erzeugen können.

Bemerkung;

von *Aug. Horstmann.*

Bezüglich der gegen mich gerichteten Anmerkung in der Abhandlung von Alex. Naumann „über Dissociation und Rückbildung des carbaminsauren Ammoniums“ Seite 15 des letzten Heftes dieser Annalen, verweise ich auf meine Mittheilung im 15. Hefte dieses Jahrgangs der Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, „über die Anwendung des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie auf chemische Erscheinungen.“

Ausgegeben am 30. November 1871.

Uns ist wenigstens keine entsprechende Mittheilung bekannt geworden.

Noch wenig untersucht ist die Valeriansäure, welche bei der Fäulnifs oder Oxydation der Eiweifskörper, und bei der Oxydation des Leucins entsteht. In den wenigsten Fällen wurde das Barytsalz dargestellt und dann bald als krystallisirend, bald als nicht krystallisirend beschrieben.

So fand Jljenko*) unter den Fäulnifsproducten des Caseïns neben Buttersäure auch Baldriansäure, deren Barytsalz keine Krystalle lieferte. Zwei Jahre vorher hatten Jljenko und Laskowsky**) im Käse Valeriansäure nachgewiesen, deren Barytsalz durchaus nicht krystallisirte, sondern zu einer gummiartigen Masse eintrocknete.

Bei seiner schönen Untersuchung über die Oxydationsproducte der Eiweifskörper und des Leims erhielt dagegen Guckelberger***) eine Valeriansäure, deren Barytsalz in Blättchen krystallisirte, welche durch Weingeist von der syrupförmigen Mutterlauge gereinigt werden konnten.

Man sieht aus diesen Angaben, dafs die Beobachtungen der verschiedenen Chemiker über die Krystallisationsfähigkeit des valeriansauren Baryts ziemlich verschieden sind. Es scheint jedoch auf eine solche Verschiedenheit um so weniger Gewicht gelegt worden zu sein, als ein so leicht lösliches Salz überhaupt nicht leicht zu krystallisiren pflegt und unter Umständen eine gummiartige Masse bilden kann.

Erst in neuerer Zeit wurde von C. Stalmann†) bestimmter darauf hingewiesen, dafs zwischen den Barytsalzen der Säure aus der Baldrianwurzel und der aus Amylalkohol bezüglich ihrer Krystallisationsfähigkeit wirklich ein

*) Diese Annalen LXIII, 269.
**) Daselbst LV, 80.
***) Daselbst LXIV, 70.
†) Daselbst CXLVII, 129.

Unterschied existire. Er fand, dafs das Barytsalz der ersteren Säure immer in grofsen Blättern krystallisirte, während das der letzteren durchaus nicht zum Krystallisiren zu bringen war. Dieser Unterschied schien um so interessanter, als bekanntermafsen durch die Untersuchungen von Pasteur*) in dem Kartoffelfuselöl die Existenz zweier verschiedenen Amylalkohole festgestellt worden war, von welchen der eine optisch inactiv, während der andere die Polarisationsebene nach links dreht. Es war hiernach die Existenz zweier verschiedenen Valeriansäuren, einer optisch-inactiven und einer activen, wahrscheinlich geworden, und in der That haben Frankland und Duppa**) auch gefunden, dafs die aus optisch activem Amylalkohol dargestellte Valeriansäure ein bedeutendes Rechtsdrehungsvermögen besitzt. Später hat Pedler***) die beiden Amylalkohole des Fuselöls nach Pasteur's Verfahren von einander getrennt, sie in Säure übergeführt und die Beobachtung gemacht, dafs die aus inactivem Alkohol erhaltene Säure ohne Wirkung auf das polarisirte Licht ist, während die aus dem activen Alkohol gewonnene Säure (43° im 50 CM. langen Rohr) nach rechts dreht.

Aufserdem sollen sich nach Pedler die beiden Säuren auch gegen Oxydationsmittel verschieden verhalten, indem die optisch active schon von verdünnten Chromsäurelösungen heftig angegriffen und zu Essigsäure und Kohlensäure oxydirt wird, die inactive dagegen der Einwirkung widersteht und kaum eine Spur Kohlensäure liefert.

Nach früheren Beobachtungen des Einen von uns konnte die Identität der Valeriansäure aus inactivem Amylalkohol mit der aus Isobutylcyanür nicht mehr bezweifelt werden und man durfte nach den Angaben von Grote, von Tromms-

*) Diese Annalen XCVI, 2.
**) Daselbst CXLV, 92.
***) Daselbst CXLVII, 243.

dorff, von Chancel und von Stalmann trotz der widersprechenden Angabe von Bonaparte der Vermuthung Raum geben, dafs die Säure aus der Baldrianwurzel dieselbe relative Constitution besitze, wie die beiden erwähnten, mit einem Wort, dafs sie ebenfalls Isobutylameisensäure sei.

Andererseits machten es die Beobachtungen von Dumas und Stas, von Frankland und Duppa, von Stalmann und von Pedler sehr wahrscheinlich, dafs die aus optisch activem Amylalkohol gewonnene Valeriansäure anders constituirt, dafs sie keine Isobutylameisensäure sei.

Ferner erschien es nach den Angaben von Jljenko und Laskowsky einerseits und derjenigen von Guckelberger andererseits über die Krystallisationsfähigkeit des valeriansauren Baryts aus Eiweifskörpern sehr wünschenswerth, auch die Valeriansäure aus dem Leucin der Eiweifskörper einer neuen Untersuchung zu unterwerfen. Wir haben uns bemüht, die fraglichen Punkte durch Beobachtung und Experiment soweit wie möglich aufzuklären und stellen die gewonnenen Resultate auf den folgenden Blättern zusammen. Unseren Beobachtungen über die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Valeriansäure aus Isobutylcyanür, aus Baldrianwurzel, aus inactivem und activem Amylalkohol und aus Leucin*) lassen wir der Vollständigkeit wegen die Experimente zur Synthese der Isobutylameisensäure vorausgehen und fügen einige Versuche hinzu, welche wir anstellten, um auf einem anderen, als dem von Pasteur vorgezeichneten Weg active Valeriansäure zu gewinnen.

---

*) Wiewohl unsere Arbeit noch nicht zu der Vollendung gediehen ist, welche wir anstrebten, so müssen wir dieselbe doch jetzt schon der Oeffentlichkeit übergeben, weil uns das erforderliche Material zum erschöpfenden Studium der chemischen Metamorphosen der Valeriansäure im Augenblick nicht zu Gebote steht.

Synthese der Isobutylameisensäure.

Isobutyljodür. Der Gährungsbutylalkohol, aus welchem das Jodür gewonnen wurde, war von Dr. Marquart in Bonn bezogen. Sein Siedepunkt lag zwischen 103 und 110°. Bei langsamer fractionirter Destillation ging der gröfste Theil zwischen 103 und 105° und weitaus am Meisten bei 105° über. Einer Temperatur von — 12° ausgesetzt blieb derselbe noch vollständig flüssig. Sein Polarisationsvermögen war sehr schwach. Es betrug im Mittel 1,3 im 50 CM. langen Rohr*), wahrscheinlich von einem Gehalt an activem Amylalkohol herrührend.

Zur Ueberführung des Alkohols in Jodür wurden möglichst genau die Angaben von Würtz befolgt. 200 Grm. Butylalkohol wurden mit 300 Grm. Jod und etwas Wasser in einem mit kaltem Wasser umgebenen Kolben zusammengebracht und allmälig 30 Grm. Phosphor in sehr kleinen Stücken hinzugesetzt. Jedes Stückchen Phosphor bringt eine sehr heftige Reaction hervor, die manchmal von Feuererscheinung begleitet ist.

---

*) Diese sowie alle folgenden Bestimmungen der Ablenkung der Polarisationsebene des Lichts wurden in dem Ventzke'schen Saccharimeter, und zwar je nach der Menge der Substanz in einer 100 MM. (genauer 99,84 MM.) oder in einer 200 MM. (genauer 200,28 MM.) langen Röhre ausgeführt.

Das Verschwinden der Farbenunterschiede in der Doppelplatte wurde sowohl von rechts nach links als auch umgekehrt beobachtet und als Polarisationsvermögen das arithmetische Mittel von 10 bis 12 solcherweise angestellten Beobachtungen angenommen. Da es bei unseren Versuchen nur auf vergleichbare Werthe ankam und die meisten Angaben Anderer über Polarisation für eine 50 CM. lange Röhre gelten, so wurden alle unsere Beobachtungen ebenfalls für eine 50 CM. dicke Flüssigkeitsschicht berechnet. Die in dieser Abhandlung bei den Polarisationsbestimmungen angegebenen Zahlen drücken also das Rotationsvermögen einer 50 CM. dicken Schicht in Graden oder Theilstrichen des Ventzke'schen Saccharimeters aus.

Ist aller Phosphor eingetragen, so wird die von Jod braun gefärbte Flüssigkeit auf dem Wasserbade am umgekehrten Kühler so lange (1/4 Stunde) erhitzt, bis vollständige Entfärbung eingetreten ist. Man trennt das Jodür von der überstehenden sauren Flüssigkeit und wäscht es so lange mit kaltem Wasser, bis dieses keine saure Reaction mehr annimmt. Bei dieser Gelegenheit wird zugleich der unangegriffene Butylalkohol vollständig entfernt.

Das so erhaltene rohe Jodür wurde durch Schütteln mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Es begann schon unter 100° zu sieden, der Siedepunkt stieg jedoch allmälig bis 125°. Nach häufigem Fractioniren gelang es endlich eine grösere Menge eines Productes zu sammeln, welches einen constanten Siedepunkt von 117,5° bis 118° (uncorrigirt) unter 715 MM. Druck besafs.

Dieses Product hatte die Zusammensetzung C_4H_9J *). Es stellt eine farblose, leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit von nicht unangenehmem ätherischem Geruch dar, welche sich sehr rasch am Licht röthlich färbt.

Das spec. Gewicht wurde gefunden

bezogen auf Wasser von + 4° :

bei 0° = 1,6433; 10° = 1,6278; 20° = 1,6114;

bezogen auf Wasser von derselben Temperatur :

bei 0° = 1,6436; 10° = 1,6280; 20° = 1,6135.

Beim Erwärmen dehnt es sich bedeutend aus**).

---

*) I. 0,5945 Grm. gaben mit $AgNO_3$ und Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr erhitzt 0,7621 Jodsilber.

0,3647 Grm. gaben mit vorgelegtem Kupfer verbrannt 0,1611 H_2O und 0,3458 CO_2.

II. 0,5432 Grm. gaben 0,6948 Jodsilber.

		Berechnet	I.	II.
C	48	26,10	25,86	—
H	9	4,89	4,91	—
J	126,9	69,01	69,28	69,13.

**) Sein wirkliches Volumen beträgt (bei 0° = 1) bei :

Isobutylcyanür.

300 Grm. Isobutyljodür wurden mit 98 Grm. Cyankalium, 98 Grm. Weingeist und 25 Grm. Wasser am aufsteigenden Kühler 3 Tage lang auf dem Wasserbade erhitzt. Nach diesem Zeitraum war die Zersetzung zum gröfsten Theil beendigt, man liefs erkalten und gofs die braun gefärbte Lösung von den ausgeschiedenen Jodkaliumkrystallen ab. Der Weingeist wurde auf dem Wasserbade abdestillirt, wobei sich neue Mengen von Jodkalium ausschieden. Man gofs wieder ab, wusch mit etwas absolutem Alkohol nach und destillirte hierauf die Flüssigkeit

---

$10^0 = 1{,}00973$; $50^0 = 1{,}05333$; $90^0 = 1{,}10291$;
$20^0 = 1{,}01996$; $60^0 = 1{,}06524$; $100^0 = 1{,}11601$;
$30^0 = 1{,}03066$; $70^0 = 1{,}07748$; $110^0 = 1{,}12933$;
$40^0 = 1{,}04179$; $80^0 = 1{,}08901$; $120^0 = 1{,}14283$.

Zur Berechnung der dazwischen liegenden Werthe läfst sich folgende Gleichung anwenden:

$$V = 1 + 0{,}00094701\ t + 0{,}000002651\ t^2 - 0{,}0000000052\ t^3.$$

Die Ausdehnungsbestimmungen wurden in einem circa $2^1/_2$ CC. H_2O fassenden Pyknometer, wie es gewöhnlich zur Bestimmung des spec. Gewichts angewendet wird, ausgeführt.

Der Ausdehnungscoëfficient des Glases wurde mittelst Quecksilber nach dem Dolong'schen Verfahren ermittelt.

Das Pyknometer wurde mit frisch destillirtem Hg gefüllt, das Hg in demselben noch einmal ausgekocht und dann das Gewicht des Inhaltes bei 0° und der Siedetemperatur des H_2O genau bestimmt.

Es ergiebt sich dann die cubische Ausdehnung des Glases α nach folgender Gleichung:

$$\alpha = \frac{1}{t}\left(\frac{G_t\ (1 + \beta t)}{G_0} - 1\right)$$

wenn G_0 das Gewicht des Quecksilbers bei 0°,

G_t „ „ „ „ „ der Siedetemperatur des Wassers,

t die Siedetemperatur des Wassers = 98,5° bei 720 MM.,

β den Ausdehnungscoëfficienten des Quecksilbers

bedeutet. Derselbe wurde nach den Bestimmungen von H. Militzer (Poggend. Annalen LXXX, 55) = 0,00017405 angenommen.

Es berechnet sich daraus die cubische Ausdehnung des Glases $\alpha = 0{,}000020914$.

auf freiem Feuer. Das Destillat, welches neben Isobutylcyanür noch eine bedeutende Menge Isobutyljodür enthielt, bildete eine ölige Flüssigkeit, welche unmerklich schwerer als Wasser war.

Die Trennung des Cyanürs von dem Jodür läfst sich am besten durch Destillation mit Wasser ausführen. Es geht hierbei mit den Wasserdämpfen vorzugsweise das Jodür über, während das Cyanür als eine auf dem Wasser schwimmende Oelschicht zurückbleibt. Es gelingt jedoch auf diese Weise und auch durch nachheriges Fractioniren nicht, das Isobutylcyanür vollständig frei von Jod zu erhalten.

Die Oelschicht wird nun abgehoben und mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet. Aus der wässerigen Flüssigkeit läfst sich durch Schütteln mit Aether noch eine ziemlich grofse Menge Cyanür gewinnen.

Das Ganze wird hierauf durch fractionirte Destillation gereinigt, wobei der gröfste Theil zwischen 125 und 130° übergeht. Durch häufiges Wiederholen dieser Operation läfst sich ein Product erhalten, welches constant zwischen 126 und 128° siedet. Dasselbe enthält aber noch geringe Spuren von Jod. Eine damit ausgeführte Elementaranalyse gab jedoch ziemlich gut stimmende Zahlen*). Es ist eine wasserhelle ölige Flüssigkeit von bittermandelölähnlichem Geruch, in reinem Zustand von dem Valeronitril aus Leucin nicht zu unterscheiden. In rohem Zustande dagegen ist es von einer wider-

*) 0,1628 Grm. Cyanbutyl gaben mit Kupferoxyd und vorgelegtem Kupfer verbrannt 0,4289 Grm. Kohlensäure und 0,1623 Wasser.

		Berechnet	Gefunden
C_5	60	72,29	71,86
H_9	9	10,84	11,07
N	14	16,87	—
	83	100,00.	

wärtig nach Blausäure riechenden, wahrscheinlich isomeren Verbindung begleitet.

Siedepunkt 126 bis 128° bei 714 Barometerstand, spec. Gewicht bezogen auf Wasser von 4° :

bei 0° = 0,8226; 10° = 0,8146; 20° = 0,8060;

bezogen auf Wasser von derselben Temperatur :

bei 0° = 0,8227; 10° = 0,8147; 20° = 0,8069*).

Valeriansäure aus Isobutylcyanür.

Das auf die angegebene Weise erhaltene Cyanür wurde mit weingeistigem Kali einige Stunden am aufsteigenden Kühler auf dem Wasserbade erhitzt, bis der Geruch nach Cyanbutyl fast vollständig verschwunden war. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wurde das im Rückstand befindliche valeriansaure Kali mit einer unzureichenden Menge Schwefelsäure zersetzt, um die noch darin vorhandenen geringen Mengen Jod zurückzuhalten, und die Valeriansäure abdestillirt. Das jodfreie Destillat wurde, um es von einer etwaigen Spur von Blausäure vollständig zu befreien, mit überschüssigem kohlensaurem Natron zur Trockne verdampft. Aus dem so erhaltenen Natronsalz wurde die Säure mittelst Schwefelsäure abgeschieden, von der schwefelsauren Natronlösung, aus welcher sich durch Schütteln mit Aether noch eine ansehnliche Menge Säure gewinnen liefs, getrennt, und die ölige Säure zuerst mit entwässertem Glaubersalz und dann mit Phosphorsäureanhydrid vollständig getrocknet. Das so erhaltene Product

---

*) Sein wirkliches Volumen wurde gefunden (bei 0° = 1) bei

10° = 1,01001;	50° = 1,05690;	90° = 1,11057;
20° = 1,02079;	60° = 1,06990;	100° = 1,12439;
30° = 1,03226;	70° = 1,08323;	110° = 1,13820;
40° = 1,04432;	80° = 1,09682;	120° = 1,15192.

Die übrigen Werthe lassen sich nach der Gleichung

$V = 1 + 0{,}00095951\ t + 0{,}000004294\ t^2 - 0{,}00000001449\ t^3$

berechnen.

war fast vollkommen reine Valeriansäure. Es siedete zwischen 170 und 173°, und durch einige Male wiederholtes Fractioniren liefs sich ein constanter Siedepunkt von 171 bis 172° bei 722,5 Barometerstand (uncorrigirt) erreichen.

Die Elementaranalyse ergab die Zusammensetzung der Valeriansäure *).

Zur weiteren Prüfung auf ihre Reinheit wurde eine Portion der Säure mit Ammoniak genau neutralisirt und die Lösung in drei Fractionen durch salpetersaures Silber gefällt. In allen drei Fällungen stimmte der Silbergehalt mit dem des valeriansauren Silbers überein **).

Die so erhaltene Valeriansäure war eine farblose, im Geruch von der gewöhnlichen Valeriansäure nicht zu unterscheidende ölige Flüssigkeit von stark saurem Geschmack, und auf der Zunge einen weifsen Fleck hervorrufend.

Wie schon erwähnt siedete dieselbe bei 171 bis 172° (722,5 Barometerstand, uncorrigirt).

Das spec. Gewicht wurde gefunden bei 0° = 0,9468, bei 19,7° = 0,9295, bezogen auf Wasser von 4°, oder 0,9471 bei 0° und 0,9307 bei 19,7°, bezogen auf Wasser von derselben Temperatur.

---

*) 0,1596 Grm. Substanz lieferten 0,3425 Kohlensäure und 0,1434 Wasser.

	Theorie		Gefunden
C	60	58,8	58,71
H	10	9,8	9,95
O	32	31,4	—

**) 1. Fällung. 0,3085 Grm. Silbersalz gaben 0,1599 Ag = 51,83 pC.
2. Fällung. 0,3682 Grm. Silbersalz gaben 0,1911 Ag = 51,90 pC.
3. Fällung. 0,2329 Grm. Silbersalz gaben 0,1203 Ag = 51,66 pC.
Die Formel $AgC_5H_9O_2$ verlangt 51,67 pC.

Ihre Ausdehnung durch die Wärme ist ziemlich gleichmäfsig *).

Eine Drehung des polarisirten Lichtstrahls konnte nicht wahrgenommen werden.

Das *Silbersalz*, welches aus neutralen Lösungen in dendritenartig vereinigten Fäserchen krystallisirt, kann aus Lösungen, welche etwas freie Säure, vor allem Essigsäure enthalten, in grofsen, stark glänzenden Blättchen, welche dem triklinometrischen System anzugehören scheinen, erhalten werden. In kaltem Wasser ist es schwer löslich. 100 Theile Wasser lösen bei 21° 0,185 valeriansaures Silber **). In heifsem Wasser ist es leichter löslich, eben so in Wasser, das freie Fettsäuren enthält. Es ist ziemlich lichtbeständig und hält sich an der Luft unverändert; bei höherer Temperatur zersetzt es sich unter Zurücklassen von reinem Silber.

Die Krystalle des Silbersalzes rotiren, auf verdünnte Salpetersäure geworfen, mit grofser Geschwindigkeit.

Zur Darstellung des *Barytsalzes* wurde die mit Wasser versetzte Säure mit feuchtem kohlensaurem Baryt neutralisirt, einige Zeit lang auf dem Wasserbade digerirt, hierauf filtrirt, die Lösung etwas abgedampft und dann zum Krystallisiren unter eine Glocke neben Schwefelsäure gestellt. Der valeriansaure Baryt krystallisirt je nach Umständen bald in schmalen dünnen Prismen, bald in gröfseren breiteren Blättchen.

---

*) Das wirkliche Volumen beträgt, wenn bei 0° = 1, bei

10° = 1,00957;	50° = 1,05028;	90° = 1,09572;
20° = 1,01937;	60° = 1,06115;	100° = 1,10794;
30° = 1,02941;	70° = 1,07233;	110° = 1,12056;
40° = 1,03970;	80° = 1,08385;	120° = 1,13358.

$V = 1 + 0{,}0009467\ t + 0{,}0000010276\ t^2 + 0{,}00000000299\ t^3$.

**) 60,390 Grm. Lösung gaben 0,0762 AgCl = 0,184 pC. $AgC_5H_9O_2$.
52,588 Grm. Lösung gaben 0,0677 AgCl = 0,187 pC. $AgC_5H_9O_2$.

Bei kleinen Portionen und bei sehr langsamem Verdunsten wurden immer die ersteren erhalten. Bei gröfseren Mengen und rascherem Verdunsten scheinen sich dagegen die breiteren Blättchen zu bilden.

Die Krystalle gehören dem triklinometrischen System an und enthalten kein Krystallwasser *).

An trockener Luft bleiben sie unverändert; Krystalle, welche 6 Monate lang über Schwefelsäure gestanden hatten, lösten sich vollkommen klar in Wasser auf.

Einzelne Krystalle auf Wasser geworfen rotiren mit grofser Geschwindigkeit.

Die wässerige Lösung wird bei gewöhnlicher Temperatur allmälig, rascher beim Kochen zersetzt. Das Destillat reagirt deutlich sauer, während der Rückstand im Kolben alkalisch wird, und beim Einleiten von Kohlensäure scheidet sich eine kleine Menge kohlensaurer Baryt aus. Filtrirt man davon ab und erhitzt wieder zum Kochen, so erhält man wieder ein saures Destillat und einen alkalischen Rückstand u. s. f.

Bei gewöhnlicher Temperatur löst 1 Theil Wasser ungefähr sein gleiches Gewicht valeriansauren Baryt auf.

100 Theile Wasser lösten bei 22° 96,1 Theile Salz oder 100 Theile Lösung enthielten 49 Theile $Ba(C_5H_9O_2)_2$ **).

In absolutem Alkohol ist es sehr schwer löslich.

Valeriansäure aus der Baldrianwurzel.

Die zur Untersuchung verwendete Säure war von

---

*) 0,5123 Grm. zwischen Filtrirpapier abgepreſste Krystalle (grofse breite Blättchen) verloren bei 130° nur 0,0035 H_2O.

0,4518 Grm. lange nadelförmige Krystalle verloren bei 130° getrocknet 0,0029 H_2O. Dieselbe Menge H_2O verlieren sie auch nach 24 stündigem Liegen an trockener Luft.

0,5540 Grm. Substanz verloren 0,0023 H_2O.

**) 1,0689 Grm. Lösung enthielten 0,5236 $Ba(C_5H_9O_2)_2$.

H. Trommsdorff in Erfurt unter Garantie der Echtheit bezogen.

Die rohe Säure enthielt noch neben bedeutenden Mengen von Wasser etwas Ameisensäure, Essigsäure und eine Säure von dem Siedepunkt 180 bis 185°. Buttersäure konnte nicht nachgewiesen werden.

Die rohe Säure wurde zuerst durch wasserfreie Phosphorsäure getrocknet und fractionirt destillirt. Nach häufigem Fractioniren wurde ein Product von dem constanten Siedepunkt 171 bis 173° bei 718,3 MM. Barometerstand gewonnen, welches sich auch durch die Analyse als reine Valeriansäure auswies *).

Auch drei fractionirt gefällte Silbersalze lieferten nahezu den berechneten Silbergehalt **). Der Siedepunkt ist 172° (bei 718,3 MM. Barometerstand, uncorrigirt). Das spec. Gewicht betrug bei 0° = 0,9462, bei 18,8° = 0,9299, bezogen auf Wasser von 4°, oder bei 0° = 0,9465, bei 18,8° = 0,9309, bezogen auf Wasser von derselben Temperatur ***).

Das Drehungsvermögen der Fraction 171 bis 173° betrug im 50 CM. langen Rohr + 5,0.

---

*) 0,2256 Grm. Substanz lieferten 0,4872 CO_2 und 0,2034 H_2O.

	Berechnet		Gefunden
C_5	60	58,8	58,86
H_{10}	10	9,8	10,01
O_2	32	31,4	—

**) 1. Fällung. 0,4627 Grm. Silbersalz gaben 0,2398 Ag = 51,78 pC.
2. Fällung. 0,3018 Grm. Silbersalz gaben 0,1561 Ag = 51,72 pC.
3. Fällung. 0,2709 Grm. Silbersalz gaben 0,1405 Ag = 51,86 pC.
$C_5H_9AgO_2$ verlangt 51,66 pC. Ag.

***) Ihr wirkliches Volumen ist, bei 0° = 1, bei

10° = 1,009467;	50° = 1,05004;	90° = 1,09552;
20° = 1,019194;	60° = 1,06092;	100° = 1,10775;
30° = 1,02919;	70° = 1,07212;	110° = 1,12033;
40° = 1,03940;	80° = 1,08365;	120° = 1,13318.

$V = 1{,}00093415\ t + 0{,}000001235\ t^2 + 0{,}00000000198\ t^3$.

Durch Umkrystallisiren ihres Barytsalzes wurde jedoch eine Säure erhalten, welche optisch vollkommen inactiv war.

Das *Silbersalz* der Säure aus der Baldrianwurzel stimmt in seiner äufseren Form und seinen übrigen Eigenschaften vollkommen mit dem Silbersalze aus der synthetisch gewonnenen Säure überein.

Es krystallisirte in kleinen verfilzten Fasern aus neutraler, in grofsen triklinischen Blättchen aus saurer Lösung; seine Löslichkeit in Wasser *) (100 Theile Wasser lösten bei 20° 0,186 valeriansaures Silber) war ganz die gleiche, wie diejenige des Silbersalzes der Säure aus Isobutylcyanür.

Das *Barytsalz* krystallisirte leicht beim Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure oder auch beim Erkalten seiner heifs gesättigten Lösung. Im ersteren Fall in mehr nadelförmigen Blättchen, im letzteren Fall in gröfseren und breiteren Blättchen, ganz eben so wie das Salz der Isobutylameisensäure, und zwar in beiden Formen ohne Krystallwasser **).

---

*) 59,229 Grm. Lösung gaben 0,0758 AgCl, entsprechend 0,1104 $AgC_5H_9O_2$.

**) Da nach den Angaben von Chancel, welche von Stalmann bestätigt wurden, das Barytsalz der Valeriansäure aus der Wurzel mit 2 Mol. H_2O krystallisiren soll, so wurden verschieden dargestellte Präparate mehrfach darauf untersucht, ohne dafs es uns gelang, Krystallwasser nachzuweisen.

In der Kälte über Schwefelsäure krystallisirt:
0,7778 Grm. verloren bei 130° 0,0040 H_2O.

Aus der warm gesättigten Lösung beim Erkalten krystallisirt:
0,6899 Grm. verloren bei 130° 0,0053 H_2O.
0,3343 Grm. Substanz gaben 0,1913 $BaCO_3$ = 39,93 pC. Ba.
$Ba\begin{matrix}C_5H_9O_2\\C_5H_9O_2\end{matrix}$ verlangt 40,4 pC. Ba.

Die Krystalle wurden von der Mutterlauge getrennt, zwischen Papier gepreſst, in einem Achatmörser zerrieben, noch einmal gepreſst und dann gleich gewogen. Die ganze Operation nahm höchstens eine Stunde in Anspruch, es ist also nicht denkbar, dafs

Das aus der ersten Lösung krystallisirte Barytsalz enthielt noch ein leichter lösliches Salz. (Eine Löslichkeitsbestimmung des letzteren ergab bei 22,5° in 100 Theilen Lösung 62,7 pC. valeriansauren Baryt) *). Durch mehrmaliges Umkrystallisiren gelang es, ein Salz von constanter Löslichkeit zu erhalten.

100 Theile Lösung enthielten bei 18° 46 Theile valeriansauren Baryt.

100 Theile Lösung enthielten bei 16° 44 Theile valeriansauren Baryt **).

---

das Salz Wasser an der Luft verloren habe. Es ist freilich wohl nicht unmöglich, dafs bei sehr niederer Temperatur der valeriansaure Baryt mit 2 Mol. H_2O krystallisiren kann.

Unter ganz besonderen Verhältnissen scheint sich ein krystallwasserhaltendes valeriansaures Barytsalz jedoch mit einem geringeren Wassergehalt, als Chancel und Stalmann angeben, zu bilden.

Es ist uns nämlich, wenn wir ein Gemenge von activer und inactiver Säure in das Barytsalz überführten, um durch Umkrystallisiren desselben reine inactive Säure zu gewinnen, mehrmals vorgekommen, dafs nachdem ein Theil des Salzes der inactiven Säure auskrystallisirt war, sich in der zähen schmierigen Mutterlauge Krystalle bildeten, welche durch ihre Gröfse und die schöne Ausbildung ihrer Formen überraschten. Es waren mehr als 1 CM. lange triklinometrische Prismen, fettig anzufühlen, welche sich in der Richtung der grofsen Achse in die dünnsten Blättchen spalten liefsen.

Fein zerrieben und zwischen Filtrirpapier abgepreſst verlor es in der Wärme 2,6 pC. H_2O.

Dieselbe Menge Krystallwasser wurde gefunden, auch nachdem es im feinst zerriebenen Zustand 8 Tage lang an trockener Luft gestanden hatte; der Wassergehalt kann also nicht bloſs durch eine mechanische Beimengung verursacht sein.

Diese Krystalle sind ferner durch eine ungemeine Löslichkeit ausgezeichnet, und unterscheiden sich auch dadurch von den Krystallen des inactiven valeriansauren Baryts. Sie lösen sich zu einem dicken zähen, nicht mehr filtrirbaren Syrup auf.

100 Theile Lösung enthalten 65,5 pC. trockenes Salz.

*) 1,2246 Grm. Flüssigkeit enthielten 0,7687 valeriansauren Baryt.

**) 1,2965 Grm. Lösung von 18° gaben 0,5967 valeriansauren Baryt.
0,4813 Grm. Lösung von 16° gaben 0,2119 valeriansauren Baryt.

Auch seine Löslichkeit in absolutem Alkohol stimmt mit der des Barytsalzes aus Cyanbutyl überein.

Die aus diesem Salze abgeschiedene Säure war ohne Wirkung auf das polarisirte Licht.

Valeriansäuren aus Amylalkohol.

Zur Trennung der beiden Amylalkohole von einander wurde die Methode von Pasteur befolgt, welche sich bekanntlich darauf gründet, dafs der amylätherschwefelsaure Baryt von activem Amylalkohol ungefähr $2^1/_2$ mal löslicher ist, als der von inactivem.

Bei der Darstellung der Amylätherschwefelsäure zeigte sich das von Kekulé angegebene Verfahren als das vortheilhafteste.

400 Grm. concentrirte Schwefelsäure wurden in die gleiche Menge Amylalkohol unter beständigem Umrühren langsam eingegossen und dann die braun gefärbte Mischung einige Tage an einen warmen Ort gestellt. Hierauf wurde mit dem 4 bis 6 fachen Volumen Wasser verdünnt. Es scheidet sich bei dieser Verdünnung ein dunkelgefärbtes schmieriges Oel auf der Oberfläche aus, welches zum gröfsten Theil aus Polymeren des Amylens besteht, und die darunter befindliche Flüssigkeit ist nur noch schwach gelblich gefärbt. (Wird zu wenig Wasser zugesetzt, so scheidet sich das braune Oel nicht ab, und man erhält dann immer auch nach dem Neutralisiren mit kohlensaurem Baryt ein braun gefärbtes Präparat.) Dieselbe würde mit kohlensaurem Baryt gesättigt und filtrirt. Der Niederschlag des schwefelsauren Baryts reifst allen Farbstoff mit sich nieder, und die Lösung des amylätherschwefelsauren Baryts läuft so klar und farblos durch das Filter, dafs man sie, ohne vorher das Reinigen mit Thierkohle nöthig zu haben, zur Krystallisation abdampfen kann. Die erhaltenen

Krystalle wurden nun während zwei Monaten täglich systematisch umkrystallisirt, und so gelang es, zwei ungleich lösliche Barytsalze zu erhalten.

100 Theile Wasser lösten bei 18° von den schwerlöslichen Krystallen 9,5 Theile auf *).

100 Theile Wasser lösten dagegen bei 20° von den leichter löslichen Krystallen 17 Theile auf **).

Die Mutterlauge dieser leicht löslichen Krystalle ***) enthielt auf 100 Theile Wasser bei 20° 46,8 Theile Salz.

Die ganze Masse der erhaltenen leicht löslichen Krystalle wurde mit Wasser angerührt und dann eine Löslichkeitsbestimmung ausgeführt.

100 Theile Wasser hatten bei 19,5° 30 Theile amyläther-schwefelsauren Baryt aufgelöst †).

Es ergiebt sich aus diesen Bestimmungen, dafs die auf diese Weise erhaltenen leicht löslichen Krystalle noch eine gewisse Menge eines löslicheren Barytsalzes enthalten, welches sich durch wenig Wasser den Krystallen entziehen läfst. Da vorauszusehen war, dafs gerade dieses letztere Salz die optisch active Modification des Amylalkohols enthalte, so wurde die Lösung desselben mit der Mutterlauge der leicht löslichen Krystalle vereinigt.

Die wässerige Lösung der leicht löslichen Krystalle und die Mutterlauge von denselben wurden auf ihre Wirkung gegen das polarisirte Licht untersucht, ein Drehungsvermögen liefs sich jedoch nicht wahrnehmen.

---

*) 17,078 Grm. Lösung der schwer löslichen Krystalle gaben 0,8395 $BaSO_4$ bei 18°.

**) 17,657 Grm. Lösung der leicht löslichen Krystalle gaben 1,3775 $BaSO_4$ bei 18°.

8,1175 Grm. Lösung gaben 0,6616 $BaSO_4$ bei 20°.

***) 15,0135 Grm. Mutterlauge gaben 2,7100 $BaSO_4$ bei 20°.

†) 5,2655 Grm. Lösung gaben 0,6920 $BaSO_4$ bei $19^1/_2$°.

Die auf diese Weise erhaltenen drei verschiedenen Salze: 1) die schwer löslichen Krystalle; 2) die leicht löslichen Krystalle; 3) die Mutterlauge der leicht löslichen Krystalle wurden nun einzeln in Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, filtrirt und am Rückflufskühler längere Zeit gekocht. Der gebildete Amylalkohol wurde abdestillirt, er geht zum gröfsten Theil mit den ersten Portionen der Wasserdämpfe über. So lange das Destillat noch Oeltropfen zu erkennen gab, wurde es besonders aufgefangen und die ölige von der wässerigen Schicht getrennt. Aus letzterer läfst sich durch Zusatz von kohlensaurem Kali noch eine kleine Menge Amylalkohol gewinnen. Der so erhaltene Amylalkohol wurde zuerst mit kohlensaurem Kali, dann mit entwässertem Kupfervitriol getrocknet und fractionirt.

Der aus den schwer löslichen Krystallen des amyläther-schwefelsauren Baryts erhaltene Amylalkohol zeigte einen Siedepunkt von 129 bis 130,1° (corrigirt) bei 714,8 Barometerstand.

Die Analyse gab Zahlen, welche der Formel $C_5H_{12}O$ entsprechen *).

Sein *Polarisationsvermögen* war sehr schwach, aber immer noch wahrnehmbar.

Das spec. Gewicht war bei $0^0 = 0{,}8244$; bei $15^0 = 0{,}8144$; bei $21{,}5^0 = 0{,}8102$; bezogen auf Wasser von 4^0; bei 0^0

*) 0,1583 Grm. Substanz gaben 0,3957 CO_2 und 0,1994 H_2O.

		Berechnet	Gefunden
C_5	60	68,18	68,17
H_{12}	12	13,64	13,99
O	16	18,18	—
	88	100,00.	

= 0,8246; bei 15° = 0,8148; bei 21,5° = 0,8114; bezogen auf Wasser von derselben Temperatur *).

Valeriansäure aus inactivem Amylalkohol. — Mit dem so erhaltenen nahezu inactiven Alkohol wurden verschiedene Oxydationsversuche angestellt, wobei sich zeigte, dafs eine gröfsere oder kleinere Menge von Kohlensäure gebildet wird, je nachdem man eine concentrirtere oder verdünntere Chromsäurelösung einwirken läfst.

1) Bei Anwendung einer 8 procentigen Chromsäurelösung entstanden 20,5 pC. CO_2.

2) Bei Anwendung einer 5 procentigen Chromsäurelösung entstanden 7,7 pC. CO_2 **).

---

*) Das wirkliche Volumen beträgt bei 0° = 1, bei

10° = 1,008457;	50° = 1,043725;	90° = 1,091136;
20° = 1,016852;	60° = 1,053927;	100° = 1,106424;
30° = 1,025393;	70° = 1,065092;	110° = 1,123496;
40° = 1,034282;	80° = 1,077427;	120° = 1,142557.

Zur Berechnung der übrigen Werthe dient die Gleichung:

$V = 1 + 0{,}00085560\ t - 0{,}0000013306\ t^2 + 0{,}000000034167\ t^3$.

Interessant ist der negative Coëfficient. Auch H. Kopp hat (Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1855, 34) einen solchen bestimmt, während er ihn früher (Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1847 und 1848, 66) positiv gefunden hatte. Da wir, wie wir später zeigen werden, für die Ausdehnung des activen Amylalkohols nur positive Coëfficienten erhalten haben, so glauben wir, dafs die zweite Bestimmung von H. Kopp an einem weniger activen Alkohol gemacht wurde, als die erste.

**) 1) 0,8138 Grm. inactiver Amylalkohol mit 8 procentiger Chromsäurelösung (im Liter 118 Grm. doppelt-chromsaures Kali und 166,5 Grm. englische Schwefelsäure) oxydirt gab 0,748 $BaCO_3$.

2) 0,8566 Grm. inactiver Alkohol mit 5 procentiger Chromsäurelösung (im Liter 78 Grm. doppelt-chromsaures Kali und 105 Grm. englische Schwefelsäure) behandelt gab 0,2955 $BaCO_3$.

Diese Bestimmungen wurden in folgender Weise ausgeführt: Die zu oxydirende Substanz wurde in einem kleinen Gläschen abgewogen und sammt diesem in einen Kolben gebracht, in welchem sich das Oxydationsgemisch befand. Der Kolben wurde mit einem doppelt durchbohrten Stopfen, in welchem sich die zwei

Es ergab sich ferner, dafs bei der Behandlung von 5 Grm. Alkohol mit einer 8 procentigen Chromsäurelösung mehr als 1 CC. valeriansaurer Amylester gebildet wurde, während kein solcher nachzuweisen war, als die gleiche Quantität Alkohol mit nur 5 procentiger Chromsäurelösung behandelt wurde.

Um die gröfste Ausbeute an Valeriansäure zu erhalten, wurde die Oxydation mit einer 5 procentigen Chromsäurelösung vorgenommen. Der Amylalkohol wurde daher mehrere Stunden mit derselben am aufsteigenden Kühler erhitzt, bis der Geruch nach Amylalkohol vollständig verschwunden war, dann wurde destillirt, das Destillat mit kohlensaurem Natron gesättigt und abgedampft. Das Salz wurde in wenig Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, die Oelschicht abgehoben, zuerst mit entwässertem Glaubersalz, dann mit wasserfreier Phosphorsäure getrocknet und fractionirt.

Das Thermometer stieg rasch bis 160°, von da an langsamer bis 170°, ohne jedoch bei einer bestimmten Temperatur constant zu bleiben. Bei weitem der gröfste Theil ging zwischen 170 und 172° über, bei 174° war das Kölbchen vollständig trocken. Nach öfterem Fractioniren gelang es, ein Product von dem constanten Siedepunkt 171,5° zu erhalten.

Röhren einer Spritzflasche befanden, geschlossen. Die kürzere aufwärts gerichtete Röhre wurde mit dem unteren Ende eines Kühlers verbunden, die längere Röhre wurde an ihrer Spitze zugeschmolzen und blieb bis zur Beendigung der Oxydation geschlossen. An dem oberen Ende des Kühlers war ein Absorptionsapparat mit einer Mischung von Chlorbaryum mit Ammoniak angebracht. Wenn sich durch Zurücksteigen dieser Mischung die Beendigung der Oxydation zu erkennen gab, so wurde die Spitze der längeren Röhre am Kolben geöffnet und durch den ganzen Apparat kohlensäurefreie Luft hindurchgesaugt. Der Absorptionsapparat wurde dann im Wasserbad erhitzt und der gebildete kohlensaure Baryt unter den bekannten Vorsichtsmafsregeln von der Flüssigkeit getrennt, ausgewaschen und getrocknet.

Die Elementaranalyse ergab die Zusammensetzung der Valeriansäure *).

Eben so sprach der Silbergehalt von drei fractionirt gefällten Silbersalzen für die Reinheit der Substanz **).

Ob sich bei der Oxydation neben Essigsäure, welche sowohl durch die Reaction mit Bleioxyd als auch durch Untersuchung des Silbersalzes mit Bestimmtheit nachgewiesen wurde, noch Buttersäure gebildet hatte, konnte nicht mit Sicherheit entschieden werden ***).

Die Säure zeigt im Aeufseren ganz die Eigenschaften wie die beiden vorhergehenden.

Ihr Siedepunkt war 171,5° bei 721,8 Barometerstand (nicht corrigirt). Das spec. Gewicht wurde gefunden bei $0^0 = 0{,}9465$, bei $20{,}2^0 = 0{,}9285$, bezogen auf Wasser von 4^0; bei $0^0 = 0{,}9467$, bei $20{,}2^0 = 0{,}9296$, bezogen auf Wasser von derselben Temperatur.

---

*) I. 0,1982 Grm. Substanz gaben 0,1806 H_2O und 0,4257 CO_2.
II. 0,1726 Grm. Substanz gaben 0,3714 CO_2 und 0,1537 H_2O.

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.
C_5	60	58,82	58,58	58,69
H_{10}	10	9,80	10,12	9,91
O_2	32	31,38	—	—

Berechnet 51,67 pC.

**) 1. Fällung. 0,2120 Grm. Silbersalz gaben 0,1098 Ag = 51,79 pC.
2. Fällung. 0,0842 Grm. Silbersalz gaben 0,0436 Ag = 51,78 pC.
3. Fällung. 0,3862 Grm. Silbersalz gaben 0,2002 Ag = 51,84 pC.

***) Die geringe Menge, welche schliefslich nach häufigem Fractioniren von dem Siedepunkt 140 bis 165° übrig war, gab durch fractionirtes Sättigen mit kohlensaurem Silber folgende Silbersalze:
1. Fällung. 0,2240 Grm. Silbersalz gaben 0,1162 Ag = 51,8 pC. Ag.
2. Fällung. 0,2045 Grm. Silbersalz gaben 0,1183 Ag = 57,35 pC. Ag.
Mutterlauge. 0,5068 Grm. Silbersalz gaben 0,3219 Ag = 63,52 pC. Ag.

Auch die Ausdehnung durch die Wärme war ganz ähnlich, wie bei den zwei vorhergehenden Säuren *).

Das Polarisationsvermögen war Anfangs sehr schwach, es betrug in einer 50 CM. langen Röhre nur + 1,0 bis + 1,5. Durch Umkrystallisiren des Barytsalzes und Wiederabscheiden der Säure wurde sie vollständig inactiv erhalten.

Das Silbersalz stimmt in Zusammensetzung, Löslichkeitsverhältnissen und sonstigen Eigenschaften mit dem der Säure aus der Wurzel und Cyanbutyl vollständig überein.

100 Theile Wasser lösten bei 20,5° 0,185 Silbersalz **).

Auch das Barytsalz stimmte, nachdem es durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt war, in seinen Eigenschaften mit dem der beiden vorhergehenden Säuren überein. Es krystallisirt ebenfalls ohne Krystallwasser in denselben Formen, wie die schon beschriebenen Valerate ***).

Auch seine Löslichkeit in Wasser †) und in absolutem Alkohol ††) wurde übereinstimmend gefunden.

---

*) Ihr wirkliches Volumen betrug, wenn bei 0° = 1, bei

10° = 1,0095388;	50° = 1,050274;	90° = 1,095881;
20° = 1,019320;	60° = 1,061179;	100° = 1,10816;
30° = 1,029359;	70° = 1,072405;	110° = 1,12082;
40° = 1,039671;	80° = 1,083968;	120° = 1,13388.

$V = 1 + 0{,}00094228\ t + 0{,}0000011342\ t^2 + 0{,}00000000259\ t^3$.

**) 55,436 Grm. Flüssigkeit gaben 0,0705 AgCl = 0,185 pC. valeriansaures Silber.

***) 0,2111 Grm. Salz bei 130° getrocknet gaben 0,1226 $BaCO_3$ = 40,40 pC. Ba.

0,2400 Grm. Salz über H_2SO_4 getrocknet gaben 0,1385 $BaCO_3$ = 40,14 pC. Ba.

Berechnet 40,43 pC. Ba.

0,3938 Grm. Substanz verloren nach 12 stündigem Trocknen bei 130° nur 0,0038 Grm.

†) 0,9379 Grm. Flüssigkeit bei 19° gesättigt gaben 0,4569 $Ba(C_5H_9O_2)_2$.
1,2205 Grm. Flüssigkeit bei 18° gesättigt gaben 0,4915 $Ba(C_5H_9O_2)_2$.

††) Die Löslichkeitsbestimmungen in absolutem Alkohol der Baryt-

100 Theile wässeriger Lösung enthielten bei 18° 48,4 pC. Barytsalz.

100 Theile wässeriger Lösung enthielten bei 19° 48,7 pC. Barytsalz.

Valeriansäure aus optisch activem Amylalkohol.

In ähnlicher Weise, wie der inactive Amylalkohol aus dem schwerer löslichen Theil des amylätherschwefelsauren Barytsalzes, wurde der active Amylalkohol aus der leichter löslichen Portion dieses Salzes durch Kochen der

---

salze der drei verschiedenen Säuren wurden zuerst mit einem schon lange Zeit aufbewahrten, nicht mehr ganz absoluten Alkohol ausgeführt, dessen Gehalt zu bestimmen jedoch versäumt worden war.

Es wurden dabei folgende Zahlen erhalten :

1) Valeriansäure aus Isobutylcyanür.

100 Theile alkoholische Lösung enthielten 14,6 Theile trockenes Salz bei 21°.

2) Säure aus der Wurzel.

100 Theile alkoholische Lösung enthielten 13,9 Theile trockenes Salz bei 19,5°.

3) Säure aus inactivem Amylalkohol.

100 Theile alkoholische Lösung enthielten 14,4 Theile trockenes Salz bei 21°.

1) 1,1850 Grm. Lösung gaben 0,1631 bei 130° getrocknetes Salz.
2) 1,3795 Grm. Lösung gaben 0,1916 bei 130° getrocknetes Salz.
3) 1,4686 Grm. Lösung gaben 0,2110 bei 130° getrocknetes Salz.

Als nachher diese Bestimmungen mit einem frisch dargestellten absolutem Alkohol wiederholt wurden, zeigten sich ganz andere Resultate. Die Löslichkeit schwand in allen drei Fällen auf ein Minimum von circa 2 bis 3 pC. herab, wie folgende Bestimmungen ergeben :

1) 0,9764 Grm. Lösung gaben 0,0321 trockene Subst. = 3,3 pC.
2) 1,4672 Grm. Lösung gaben 0,0403 trockene Subst. = 2,7 pC.
3) 0,9458 Grm. Lösung gaben 0,0340 trockene Subst. = 3,5 pC.

Alle drei Bestimmungen wurden bei einer Temperatur von 19,5° ausgeführt.

Jedenfalls zeigen auch die hier erhaltenen Resultate, dafs die drei Säuren identisch sind.

durch Schwefelsäure freigemachten Amylätherschwefelsäure erhalten. Die Mutterlauge wie auch die Krystalle des leicht löslichen Salzes wurden besonders zersetzt, der Alkohol mit Potasche und nachher mit entwässertem Kupfervitriol getrocknet und fractionirt. Es gelang jedoch in keinem von beiden Fällen einen constanten Siedepunkt zu erreichen, der gröfste Theil ging zwar zwischen 125 und 127,5° bei 714 MM. Barometerstand über, allein zwischen 127,5 und 130° destillirte ebenfalls eine nicht unbeträchtliche Menge.

Der Alkohol aus der Mutterlauge des amylschwefelsauren Baryts zeigte ein Polarisationsvermögen von — 22 bis 23°, der aus den leicht löslichen Krystallen abgeschiedene lenkte — 20 bis 21° ab.

Derselbe wurde daher ebenfalls mit 5 procentiger Chromsäurelösung oxydirt. Die durch Destillation erhaltene wässerige Lösung der Säure wurde mit kohlensaurem Natron gesättigt und abgedampft. Wie früher wurde mit Schwefelsäure die Säure abgeschieden, auf die oben beschriebene Weise getrocknet und fractionirt. Diese Säure fing schon unter 110° an zu sieden, der Siedepunkt stieg hierauf rasch bis 155°, von da an langsamer bis 172°, bei welcher Temperatur der letzte Tropfen verdampft war. Das meiste ging zwischen 168 und 171° über.

Die Menge der erhaltenen Säure war zu gering, um durch Fractioniren ein ganz reines Product zu erhalten. Die Elementaranalyse ergab wiederholt einen zu niedrigen Kohlenstoffgehalt.

Zwei fractionirt gefällte Silbersalze ergaben jedoch mit dem valeriansauren Silber übereinstimmende Zahlen *).

---

*) 1. Fällung. 0,1770 Grm. Silbersalz gaben 0,0915 Ag = 51,70 pC.
2. Fällung. War zu wenig.
3. Fällung. 0,0937 Grm. Silbersalz gaben 0,0484 Ag = 51,65 pC.

Es geht aus den beobachteten Siedetemperaturen schon hervor, dafs der zu niedrige Kohlenstoffgehalt wahrscheinlich von einer bei der geringen Menge nicht zu entfernenden Spur von Wasser und Essigsäure herrührt, welch' letztere auch noch durch die Bestimmung von Silbersalzen der niederen Fractionen nachgewiesen wurde *).

Das Polarisationsvermögen dieser Valeriansäure betrug + 39 bis 40°.

Das Silbersalz der activen Säure krystallisirt aus saurer Lösung ebenfalls in Blättchen, aus neutraler in verfilzten federförmigen Krystallen. Auch in der Löslichkeit desselben war kein grofser Unterschied wahrzunehmen.

100 Theile Wasser lösten bei 22° 0,195 valeriansaures Silber.

Eine auffallende Verschiedenheit zeigte sich jedoch in ihrem Barytsalze.

Während das Barytsalz der drei vorhergehenden Säuren immer leicht, und unter allen Bedingungen, mit Ausnahme sehr rascher Verdampfung in der Wärme, krystallisirte, blieb das Barytsalz dieser Säure lange Zeit (Wochen, ja Monate

---

*) Fraction 110 bis 160° gab folgende Silbersalze :

1. Krystallisation. 0,0101 Grm. Silbersalz gaben 0,0052 Ag = 51,4 pC.
2. Krystallisation. 0,4390 Grm. Silbersalz gaben 0,2695 Ag = 61,4 pC.
3. Krystallisation. 0,1010 Grm. Silbersalz gaben 0,0643 Ag = 63,64 pC.

Mutterlauge. 0,1832 Grm. Silbersalz gaben 0,1162 Ag = 63,43 pC.

Fraction 160 bis 168° :

1. Krystallisation. 0,0291 Grm. Silbersalz gaben 0,0150 Ag = 51,5 pC.
2. Krystallisation. 0,1840 Grm. Silbersalz gaben 0,0954 Ag = 51,8 pC.
3. Krystallisation. 0,1338 Grm. Silbersalz gaben 0,0695 Ag = 51,8 pC.

lang) ein dicker Honig, aus dem sich erst nach langem Stehen kleine Krystalle, deren Form unter dem Mikroscop keinen charakteristischen Unterschied von dem leicht krystallisirenden Baryumsalz zeigte, abschieden. Die syrupförmige Mutterlauge benetzt äufserst schwer Papier, so dafs die Krystalle weder durch Saugen, noch durch Pressen, noch durch Behandeln mit Alkohol rein erhalten werden konnten. Die Mutterlauge trocknet an der Oberfläche der Krystalle zu einem amorphen Firnifs ein, so dafs das Ganze eine amorphe Masse zu sein schien.

Dafs das Salz aber wirklich zu den Krystalloïden gehört, geht aus seinem Verhalten bei der Dialyse hervor. Die Lösung des Salzes dialysirt nämlich mit ungemeiner Leichtigkeit durch Pergamentpapier, ja es scheint noch rascher durchzugehen, als die Baryumsalze der Säuren aus der Wurzel und aus inactivem Amylalkohol.

Auch in Alkohol ist es fast in jedem Verhältnifs löslich; dagegen ist es in Aether unlöslich.

Valeriansäure aus Leucin.

Mit der Säure aus dem activen Amylalkohol scheint auch die Valeriansäure aus Leucin, welche wir wohl als Repräsentant der aus Eiweifskörpern entstehenden Valeriansäure betrachten können, zum Theil identisch zu sein. Das zur Oxydation verwendete Leucin war aus elastischem Gewebe und verschiedenen Eiweifskörpern durch Kochen mit Schwefelsäure dargestellt. Eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung war ohne Wirkung auf das polarisirte Licht. Dasselbe wurde mittelst Braunstein und Schwefelsäure oxydirt. Das saure Destillat wurde auf die schon öfters angegebene Weise in das Natriumsalz übergeführt, eingedampft und aus demselben mittelst verdünnter Schwefelsäure die Valeriansäure abgeschie-

den. Dieselbe wurde mit wasserfreier Phosphorsäure getrocknet und fractionirt. Zwischen 115 und 168° ging nur eine sehr geringe Menge über, das Hauptproduct siedete bei 168 bis 171°. In den Oxydationsproducten befand sich neben wenig Essigsäure hauptsächlich Valeriansäure. Buttersäure und andere Fettsäuren konnten nicht mit Bestimmtheit nachgewiesen werden *).

Die Ausbeute an Valeriansäure aus Leucin sowohl beim Erhitzen desselben mit einem Oxydationsgemisch von chromsaurem Kali oder Braunstein und Schwefelsäure, als auch beim Schmelzen mit Kalihydrat war so unbedeutend, dafs wir, obwohl wir 200 Grm. Leucin verarbeiteten, auf eine vollständige Reinigung des Products durch fractionirte Destillation verzichten mufsten.

Drei Elementaranalysen zeigten übereinstimmend einen zu niederen Kohlenstoffgehalt.

Das Polarisationsvermögen einer 50 CM. langen Schicht betrug + 17°.

Das valeriansaure Silber zeigte ungefähr dieselbe Löslichkeit, wie die vorhergehenden Silbersalze.

---

*) Die Fraction 115 bis 168° mit kohlensaurem Silber fractionirt, gesättigt gab folgende Silbersalze :

1. Krystallisation. 0,0541 Grm. Silbersalz gaben 0,0280 Ag = 51,70 pC. Ag.
2. Krystallisation. 0,1641 Grm. Silbersalz gaben 0,0850 Ag = 51,79 pC. Ag.

Mutterlauge. 0,1532 Grm. Silbersalz gaben 0,0923 Ag = 60,25 pC. Ag.

Die Fraction 168 bis 171° ergab nur valeriansaures Silber.

1. Krystallisation. 0,1922 Grm. Silbersalz gaben 0,0995 Ag = 51,77 pC. Ag.
2. Krystallisation. Verunglückt.
3. Krystallisation. 0,3862 Grm. Silbersalz gaben 0,1996 Ag = 51,68 pC. Ag.

100 Theile Wasser lösten das eine Mal 0,189, das andere Mal 0,191 Grm. Valerat *).

Die Lösung des Barytsalzes zeichnet sich ebenfalls durch eine sehr geringe Krystallisationsfähigkeit aus, aber es war nicht möglich, sicher zu entscheiden, ob diese Lösung die beiden Barytsalze neben einander enthielt. Immerhin ist es nicht unmöglich, da das angewendete Leucin ein Gemisch von Leucinen aus verschiedenen Eiweifskörpern war, und wahrscheinlich diese Leucine nicht gleiche Constitution besitzen.

Wir glauben an dieser Stelle darauf aufmerksam machen zu sollen, dafs die Säure aus der Wurzel, wie auch die durch Oxydation von Amylalkohol und von Leucin aus verschiedenen Eiweifskörpern fast immer aus zwei Säuren in wechselndem Verhältnifs zu bestehen scheint, von welchen die eine inactive Isobutylameisensäure ist, während die andere jene optisch active ist, deren Barytsalz sich durch gröfsere Löslichkeit und geringere Krystallisationsfähigkeit auszeichnet. Um über die Constitution dieser optisch activen Säure ins Reine zu kommen, mufste vor allen Dingen eine gröfsere Menge von reinem Material zu Gebote stehen.

Versuche zur Gewinnung optisch activer Valeriansäure.

Wir haben auf verschiedene Weise versucht, uns reine active Valeriansäure zu verschaffen. Zunächst hielten wir es für möglich, durch Umkrystallisiren der Barytsalze die beiden Säuren aus Amylalkohol von einander zu trennen. Es gelang uns zwar, auf diese Weise die inactive Säure, wenn auch mit bedeutenden Schwierigkeiten und grofsem Verlust an Material,

*) 61,333 Grm. Flüssigkeit bei 20° gaben 0,0798 AgCl = 0,189 pC. valeriansaures Silber.
60,234 Grm. Flüssigkeit bei 21° gaben 0,0793 AgCl = 0,191 pC. valeriansaures Silber.

durch starkes Pressen des zuerst krystallisirten Barytsalzes zwischen mit Weingeist befeuchtetem Papier und öftere Wiederholung dieser Operation rein zu erhalten, aber die active Säure konnten wir auf diese Weise nicht rein bekommen, denn es tritt sehr bald ein Zustand ein, in welchem das Salz der inactiven Säure erst nach sehr langer Zeit aus der concentrirten Lösung auskrystallisirt.

Nachdem eine solche Lösung während 6 Monaten immer Krystalle ausgeschieden hatte, war die Mutterlauge ganz zäh geworden und enthielt über 70 pC. trockenes Salz.

Trotzdem hatte die aus dieser Mutterlauge abgeschiedene Säure in ihrem Polarisationsvermögen gegen die ursprüngliche nur sehr unbedeutend zugenommen *).

Es geht jedenfalls daraus hervor, dafs die Reindarstellung der activen Säure aus einem Gemisch der beiden Säuren entweder so nicht möglich ist, oder eine unverhältnifsmäfsig lange Zeit und viel Material in Anspruch nehmen würde.

Wir dachten dann, es könnte bei partieller Oxydation des Gemisches der beiden Alkohole vielleicht zuerst der active in Aldehyd und Säure verwandelt werden und der inactive ganz intact bleiben, da nach den Angaben von Pedler**) zu vermuthen war, dafs der active Alkohol von dem Oxydationsgemisch energischer angegriffen wird, als der inactive.

Die Versuche, welche wir anstellten, lieferten jedoch nicht das gewünschte Resultat.

Gewöhnlicher Gährungsamylalkohol, welcher schon ein ziemlich starkes Linksdrehungsvermögen besafs (14°), wurde mit nur so viel Oxydationsgemisch behandelt, dafs die Hälfte desselben in Valeriansäure übergeführt werden konnte.

---

*) Die ursprüngliche Säure hatte ein Polarisationsvermögen von + 8,5°. Die aus der Mutterlauge abgeschiedene Säure zeigt + 12°.

**) Zeitschrift für Chemie 1868, 349.

200 Grm. Amylalkohol wurden langsam in ein Gemisch von 225 Grm. chromsaurem Kali, 400 Grm. englischer Schwefelsäure und 2000 Grm. Wasser einfliefsen gelassen. Die Reaction trat erst nach gelindem Erwärmen ein, wurde jedoch dann sehr heftig. und es destillirte in grofser Menge Amylaldehyd, ferner Valeriansäureamylester neben unverändertem Amylalkohol über; dagegen zeigte sich in dem Destillat nur eine sehr schwach saure Reaction, so dafs es fast den Anschein hatte, als ob sich bei diesem Verhältnifs keine Valeriansäure gebildet hätte. Es zeigte sich jedoch nachher, dafs eine ziemlich grofse Menge entstanden war; sie destillirte aber (wahrscheinlich wegen ihrer gröfseren spec. Wärme) erst über, als der aufwärts gerichtete Hals der Retorte nach abwärts gerichtet wurde. Dem so erhaltenen zweiten Destillat war jedoch auch noch Valeriansäureamylester und unveränderter Amylalkohol beigemischt. Diese wurden nach bekannten Methoden von einander getrennt. Die erhaltene Valeriansäure hatte einen Siedepunkt von 171 bis 172° (uncorrigirt) bei 717 MM. Barometerstand, und zwar nach dem vollständigen Trocknen mit wasserfreier Phosphorsäure gleich von vornherein ganz constant, ein Zeichen, dafs sich bei der Oxydation keine Spur von Essigsäure gebildet hatte; denn wie wir uns mehrfach überzeugt haben, ist es selbst bei einem sehr geringen Gehalt an Essigsäure erst nach lange fortgesetztem Fractioniren möglich, einen constanten Siedepunkt zu erreichen.

Das Polarisationsvermögen betrug + 35 bis 36°.

Der *Valeriansäureamylester* siedete bei 187 bis 190° (uncorrigirt) bei 716 MM. Barometerstand und zeigte ungefähr ein eben so starkes Polarisationsvermögen nach rechts, wie die Säure (+ 33 bis + 34°).

Der *Amylaldehyd*, aus wohl gereinigter schwefligsaurer Natronverbindung mit Soda auf dem Wasserbade abgeschieden,

destillirt und mit Chlorcalcium getrocknet, siedete constant bei 90,5 bis 91° (uncorrigirt) unter 716 MM. Druck und zeigte ein sehr schwaches Rechtsdrehungsvermögen (+ 4,2 bis + 4,5°).

Der zuletzt übrig bleibende Amylalkohol, der immer noch geringe Mengen von Valeriansäureamylester enthielt, wurde, um die Wirkung dieses letzteren auf das polarisirte Licht zu eliminiren, mit weingeistigem Kali einige Stunden gekocht, hierauf durch Wasser abgeschieden, getrennt und mit kohlensaurem Kali getrocknet. Er zeigte denselben Siedepunkt wie der ursprünglich angewendete Amylalkohol. Bei 128° fing er an zu sieden und bei 131° war das Gefäfs vollständig trocken. Auch sein Drehungsvermögen hatte sich nicht geändert. Es betrug immer noch — 13,5 bis — 14°. *)

Es geht aus diesen Versuchen aufs Entschiedenste hervor, dafs es auf diese Weise nicht möglich ist, eine der beiden Säuren durch Oxydation von Gemischen der beiden Alkohole rein zu gewinnen.

Da nach den Angaben von Pedler die active Säure um 5° niedriger sieden soll, als die inactive, so haben wir versucht, durch eine genau ausgeführte fractionirte Destillation die beiden Säuren von einander zu trennen.

Wir haben ungefähr 250 Grm. Valeriansäure, deren Polarisation + 8 bis 8,5° betrug, von Grad zu Grad genau fractionirt.

Wir haben dabei eine ganz constant bei 171 bis 172° siedende Säure abgeschieden, deren Einwirkung auf das polarisirte Licht kaum noch wahrzunehmen war (ein daraus dar-

*) Wir wollen hier auf das Verhältnifs der Drehkraft des Alkohols, des Aldehyds und der Säure aufmerksam machen. Die Valeriansäure dreht ungefähr $2^1/_2$ mal stärker nach rechts als der Amylalkohol nach links, der Amylaldehyd nur $^1/_4$ mal so stark nach rechts als der Amylalkohol nach links.

gestelltes Barytsalz gab auch ein ziemlich gut krystallisirendes Salz, doch war demselben immer noch etwas schmieriges Salz beigemengt), aber bei den niederen Fractionen einen constanten Siedepunkt zu erreichen, war auch bei dem besten Willen unmöglich.

Wir haben das mühsame, langweilige und zeitraubende Geschäft der fractionirten Destillation mindestens 45 mal wiederholt, und zwar mittelst zwei Kühlapparaten, indem durch den einen die höheren (von 169 bis 172°), durch den andern die niederen (von 165 bis 169°) Fractionen destillirt wurden, so dafs eine Wiedervermischung der getrennten Destillate wenigstens in enge Grenzen eingeschlossen war.

So oft wir glaubten eine Säure von einem constanten niederen Siedepunkt erreicht zu haben, ging dieselbe bei wiederholter Destillation in eine höher und eine niedriger siedende Fraction auseinander, ohne dafs jedoch letztere merkbar an Polarisationsvermögen zugenommen hätte.

Aus den niedriger siedenden Fractionen wurde allmälig eine geringe Menge Essigsäure abgeschieden, welche als Grund des niederen Siedepunktes anzusehen ist.

Wie wir uns erst später überzeugt haben, als uns eine gröfsere Menge activer Säure zu Gebote stand, liegt der Siedepunkt der activen Säure höchstens 1 bis 1,5° niedriger als der der inactiven. Eine Trennung durch fractionirte Destillation ist daher, noch dazu bei Gegenwart von etwas Essigsäure, sehr problematisch. Es kann höchstens, wie es auch uns gelang, ein kleiner Theil der inactiven Säure annähernd rein abgeschieden werden.

Wir hatten mittlerweile neben den eben beschriebenen Versuchen alle Amyl- und Valerylpräparate, die wir nur auftreiben konnten, auf ihre optische Wirkung untersucht, und waren endlich so glücklich, in einer gröfseren Menge Flüssigkeit, welche der Eine von uns vor einer Reihe von

Jahren als Rückstände von der Valeriansäurebereitung von Dr. Marquart in Bonn erhalten hatte, ein sehr actives Material zu entdecken. Diese Flüssigkeit bestand hauptsächlich aus Valeriansäure-Amylester und Amylalkohol *). Das Drehungsvermögen des freien Alkohols sowohl wie des aus dem Ester ausgeschiedene war bedeutender, als wir es an dem nach der Methode von Pasteur bereiteten activem Amylalkohol beobachtet hatten.

Das spec. Gewicht desselben wurde gefunden bei $0^0 = 0{,}8263$, bei $19{,}7^0 = 0{,}8123$ bezogen auf Wasser von 4^0; bei $0^0 = 0{,}8264$, bei $19{,}7^0 = 0{,}8133$ verglichen mit Wasser von derselben Temperatur **).

Die Elementaranalyse gab Zahlen, welche die Reinheit des Alkohols von höheren und niederen Gliedern verbürgte ***).

---

*) Ein Theil des Alkohols wurde in amylschwefelsauren Baryt übergeführt und von vier aufeinander folgenden Krystallisationen Löslichkeitsbestimmungen ausgeführt, die zu folgenden Resultaten führten :

1.	Krystallisation.	12,1820	Flüssigkeit gaben	0,739	SO_4Ba.
2.	„	22,5665	„ „	1,5094	„ „
3.	„	16,9315	„ „	1,2480	„ „
4.	„	16,0910	„ „	1,2161	„ „

d. h. 1. 100 Theile Wasser von $19{,}8^0$ lösen 13,0 Theile Salz.
2. „ „ „ „ 20^0 „ 15,6 „ „
3. „ „ „ „ $19{,}5^0$ „ 17,5 „ „
4. „ „ „ „ $19{,}8^0$ „ 18,0 „ „

**) Das wirkliche Volumen betrug bei $0^0 = 1$, bei

$10^0 = 1{,}00877$;	$70^0 = 1{,}06975$;
$20^0 = 1{,}01788$;	$80^0 = 1{,}08167$;
$30^0 = 1{,}02735$;	$90^0 = 1{,}09421$;
$40^0 = 1{,}03724$;	$100^0 = 1{,}10739$;
$50^0 = 1{,}04757$;	$110^0 = 1{,}12127$;
$60^0 = 1{,}05839$;	$120^0 = 1{,}13587$.

Die übrigen Werthe berechnen sich nach der Gleichung :
$V = 1 + 0{,}00086229\ t + 0{,}0000014477\ t^2 + 0{,}000000006685\ t^3$.

***) I) 0,1873 Grm. Substanz gaben 0,4676 CO_2 und 0,2333 H_2O.
II) 0,1893 Grm. Substanz gaben 0,4725 CO_2 und 0,2351 H_2O.

Auch die Valeriansäure, welche durch Verseifen des Esters gewonnen worden war, zeigte ein gröfseres Drehungsvermögen, wie die, welche wir aus dem nach Pasteur's Verfahren bereiteten activen Amylalkohol durch Oxydation erhalten hatten. Das Polarisationsvermögen der reinen Säure betrug in einer 50 Cm. dicken Schicht + 48,7°.

Da wir über etwa 100 Grm. von dieser Säure zu verfügen hatten, so war es uns möglich, dieselbe besser wie früher mit der inactiven Säure zu vergleichen, und wir konnten auch noch einige Versuche über ihr chemisches Verhalten anstellen.

Wir behandelten die inactive wie die active Säure zunächst so lange mit Phosphorsäureanhydrid, bis dieses seine pulverförmige Beschaffenheit behielt, und unterwarfen sie dann beide einer häufig wiederholten fractionirten Destillation, bis die letzten Spuren von Essigsäure, welche der Valeriansäure mit der gröfsten Hartnäckigkeit anhaftet und im Stande ist, den Siedepunkt um einige Grade zu erniedrigen, entfernt waren.

Von der inactiven Säure ging der erste Tropfen bei 173,5° über; der Siedepunkt stieg allmälig auf 174,5°, bei welcher Temperatur das Kölbchen fast trocken war.

Von der activen Säure ging der erste Tropfen bei 170° über, der Siedepunkt stieg hierauf sehr rasch bis 172,5°, die Hauptmasse ging bei 172,5 bis 173,5° über. Das Barometer zeigte in beiden Fällen 721 MM. Druck. Die Bestimmungen wurden mit demselben Thermometer ausgeführt; der Quecksilberfaden befand sich dabei ganz im Dampf. Die active

---

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C_5	60	68,18	68,09	68,07
H_{12}	12	13,64	13,84	13,80
O	16	18,18	—	—
	80	100,00.		

Säure siedet hiernach höchstens 1 bis 1,5° niedriger als die inactive.

Das spec. Gewicht und die Ausdehnung der *inactiven Säure* wurden übereinstimmend mit den früheren Bestimmungen gefunden. Die *active Säure* hatte dagegen ein höheres spec. Gewicht. Es wurde gefunden bei 0° = 0,9505, bei 19,5° = 0,9331 bezogen auf Wasser von 4°; bei 0° = 0,9507, bei 19,5° = 0,9343 bezogen auf Wasser von derselben Temperatur*).

Verhalten der inactiven und activen Valeriansäure bei der Oxydation.

Die *beiden* Säuren werden von verdünnten Chromsäurelösungen kaum angegriffen; dagegen geht die Oxydation sehr leicht vor sich mit einem Oxydationsgemisch, welches aus 2 Volumen Wasser und 1 Volum englischer Schwefelsäure mit so viel saurem chromsaurem Kali besteht, als sich bei gewöhnlicher Temperatur (ca. 20° C.) in der so verdünnten Säure zu lösen vermag.

Das Destillat von der Oxydation der beiden Säuren aus activem und inactivem Amylalkohol wie auch der Säure aus der Wurzel enthielt neben unveränderter Valeriansäure nur Essigsäure, keine Spur von Buttersäure, wie folgende durch fractionirte Sättigung mit kohlensaurem Silber erhaltene Silbersalze zur Genüge beweisen werden.

Von der Säure aus der Wurzel wurden 5 Grm., bei den beiden anderen je 10 Grm. oxydirt.

---

*) Das wirkliche Volumen betrug bei 0° = 1, bei

10° = 1,009591;	50° = 1,05101;	90° = 1,09690;
20° = 1,019497;	60° = 1,06208;	100° = 1,10900;
30° = 1,02971;	70° = 1,07343;	110° = 1,12134;
40° = 1,04021;	80° = 1,08504;	120° = 1,13391.

$V = 1 + 0{,}00094811\ t + 0{,}0000016147\ t^2 - 0{,}000000001458\ t^3$.

Der Silbergehalt der verschiedenen Fällungen betrug :

	Von Säure		
	aus der Wurzel.	aus inactivem Amylalkohol.	aus activem Amylalkohol.
1. Fällung	51,80	51,67	51,05
2. Fällung	51,94	51,73	51,60
3. Fällung	63,00	51,90	51,67
4. Fällung	63,72	51,73	51,80
5. Fällung	63,53	52,11	51,96
6. Fällung	64,21	63,14	61,20
7. Fällung	—	64,17	64,31
8. Fällung	—	64,35	64,30
9. Fällung	—	63,70	63,94
10. Fällung	—	63,51	63,95
11. Fällung	—	63,30	63,77
12. Fällung	—	63,82	63,60
13. Fällung	—	—	64,12
1. Mutterl.	—	63,83	62,79
2. Mutterl.	—	63,27	60,00 *)

*) Die angegebenen Zahlen berechnen sich aus folgenden Bestimmungen :

Säure aus der Wurzel.

1) 0,4578 Grm. Silbersalz gaben 0,2371 Ag = 51,80;
2) 0,1357 Grm. Silbersalz gaben 0,0705 Ag = 51,94;
3) 0,4078 Grm. Silbersalz gaben 0,2569 Ag = 63,00;
4) 0,4771 Grm. Silbersalz gaben 0,3040 Ag = 63,72;
5) 0,3614 Grm. Silbersalz gaben 0,2296 Ag = 63,53;
6) 0,4230 Grm. Silbersalz gaben 0,2716 Ag = 64,21.

Säure aus inactivem Amylalkohol.

1) 0,1736 Grm. Silbersalz gaben 0,0897 Ag = 51,67;
2) 0,2258 Grm. Silbersalz gaben 0,1178 Ag = 51,73;
3) 0,3163 Grm. Silbersalz gaben 0,1641 Ag = 51,90;
4) 0,3325 Grm. Silbersalz gaben 0,1720 Ag = 51,73;
5) 0,2870 Grm. Silbersalz gaben 0,1235 Ag = 52,11;
6) 0,7002 Grm. Silbersalz gaben 0,4421 Ag = 63,14;
7) 0,5306 Grm. Silbersalz gaben 0,3405 Ag = 64,17;
8) 0,4477 Grm. Silbersalz gaben 0,2881 Ag = 64,35;
9) 0,3887 Grm. Silbersalz gaben 0,2476 Ag = 63,70;
10) 0,5459 Grm. Silbersalz gaben 0,3467 Ag = 63,51;
11) 0,5278 Grm. Silbersalz gaben 0,3341 Ag = 63,30;
12) 0,5611 Grm. Silbersalz gaben 0,3571 Ag = 63,82;
1. Mutterlauge. 0,4178 Grm. Silbersalz gaben 0,2667 Ag = 63,83;
2. Mutterlauge. 0,4152 Grm. Silbersalz gaben 0,2627 Ag = 63,27.

Diese Zahlen zeigen deutlich, dafs in der Qualität der Producte (Essigsäure, Kohlensäure und Wasser), welche bei

---

Säure aus activem Amylalkohol.

1) 0,1377 Grm. Silbersalz gaben 0,0703 Ag = 51,05;
2) 0,0942 Grm. Silbersalz gaben 0,0482 Ag = 51,60;
3) 0,4854 Grm. Silbersalz gaben 0,2508 Ag = 51,67;
4) 0,3498 Grm. Silbersalz gaben 0,1812 Ag = 51,80;
5) 0,3464 Grm. Silbersalz gaben 0,1790 Ag = 51,96;
6) 0,1353 Grm. Silbersalz gaben 0,0828 Ag = 61,20;
7) 0,1925 Grm. Silbersalz gaben 0,1238 Ag = 64,31;
8) 0,3490 Grm. Silbersalz gaben 0,2243 Ag = 64,30;
9) 0,4603 Grm. Silbersalz gaben 0,2943 Ag = 63,94;
10) 0,4948 Grm. Silbersalz gaben 0,3164 Ag = 63,95;
11) 0,8120 Grm. Silbersalz gaben 0,5188 Ag = 63,77;
12) 0,7246 Grm. Silbersalz gaben 0,4609 Ag = 63,60;
13) 0,4978 Grm. Silbersalz gaben 0,3192 Ag = 64,12;
1. Mutterlauge. 0,4923 Grm. Silbersalz gaben 0,3091 Ag = 62,79;
2. Mutterlauge. 0,5794 Grm. Silbersalz gaben 0,3470 Ag = 60,00.

Durch Umkrystallisiren der silberreichsten Fällungen läfst sich reines essigsaures Silber erhalten.

0,0889 Grm. Salz gaben 0,0575 = 64,68 Ag.

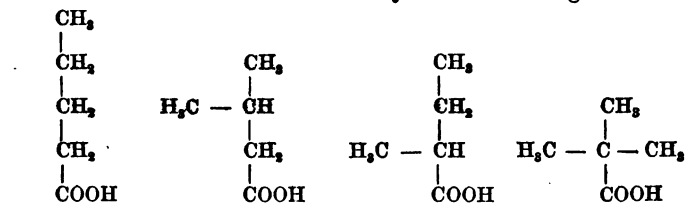
Man sieht aus diesen Bestimmungen zugleich, dafs sich das valeriansaure Silber in essigsäurehaltigem Wasser leichter löst als in reinem; denn so lange die Flüssigkeit noch stark essigsauer war, wurden die dem essigsauren Silber am nächsten kommenden Zahlen erhalten. In dem Mafse, als durch weiteren Zusatz von kohlensaurem Silber die Essigsäure abgestumpft wurde, nahm der Silbergehalt der Fällungen wieder ab, indem das durch die Essigsäure in Lösung erhaltene valeriansaure Silber mit niedergeschlagen wurde. Gegen Ende wuchs der Silbergehalt wieder, weil sich jetzt nicht mehr so viel valeriansaures Silber in Lösung befand, um den Silbergehalt der Fällungen noch erheblich zu erniedrigen.

Wenn man ein Gemisch von fetten Säuren auf seine Gemengtheile zu untersuchen hat, so giebt es, besonders wenn nur kleine Quantitäten von Untersuchungsmaterial zu Gebote stehen, gewifs keine elegantere und zuverlässigere Methode, als die der fractionirten Sättigung mit kohlensaurem Silber. Dieselbe ist in der Ausführung weit einfacher und weniger zeitraubend, als die der fractionirten Fällung fettsaurer Salze mit salpetersaurem Silber; denn die freien fetten Säuren lassen sich aus dem immer in Krystallen ausgeschiedenen Silbersalz weit leichter entfernen, als das gebildete salpetersaure Salz.

der Oxydation der beiden Säuren gebildet werden, kein Unterschied ist. Wir erhalten dadurch also keinen Einblick in die Constitution der activen Säure.

Wir hielten es aber auf Grund der folgenden Betrachtungen für möglich, durch quantitative Oxydationsversuche unserem Ziele etwas näher zu rücken.

Nach unseren heutigen Kenntnissen und Anschauungen kann es nur vier verschiedene Butylcarbonsäuren geben:



Normalpropylessigsäure. (Normalvaleriansäure.)

Pseudopropylessigsäure. (Inactive Isovaleriansäure.)

Methyl-äthylessigsäure.

Trimethylessigsäure.

Die Normalvaleriansäure hat nach den Untersuchungen von Lieben und Rossi ganz andere Eigenschaften wie die active Valeriansäure. Die zweite Säure ist unsere inactive Isobutylameisensäure. Es bleiben also nur noch die beiden letzteren Säuren übrig, wenn wir voraussetzen, dafs die active Säure in der That aus chemischen Moleculen von der Gröfse $C_5H_{10}O_2$ besteht und eine gewöhnliche Carbonsäure ist. Es ist nun von vornherein nicht sehr wahrscheinlich, dafs die active Säure Trimethylessigsäure ist; denn sie müfste sonst nach Analogie (Isobutylalkohol und Trimethylcarbinol) von der Isobutylameisensäure in ihren Eigenschaften, besonders im Siedepunkt, eine gröfsere Verschiedenheit zeigen, als es in der That der Fall ist. Es wäre demnach unter der obigen Voraussetzung eigentlich nur noch möglich, die active Valeriansäure als Methyläthylessigsäure anzusprechen.

Da die sauren Producte, welche wir bei der Oxydation der beiden Säuren beobachten konnten, nur Essigsäure und

Kohlensäure waren, so durften wir einerseits voraussetzen, dafs unsere inactive Valeriansäure oder Isobutylameisensäure — vielleicht durch Isobuttersäure und Aceton hindurchgehend — in letzter Linie nach folgender Gleichung zersetzt würde:

$$C_5H_{10}O_2 + O_7 = (CO_2)_2 + C_2H_4O_2 + H_2O.$$

Es müfsten also aus 1 Mol.-Gewicht inactiver Valeriansäure neben 1 Mol.-Gewicht Essigsäure 3 Mol.-Gewichte Kohlensäureanhydrid gebildet werden, d. i. 129,3 pC. CO_2.

Andererseits glaubten wir annehmen zu dürfen, dafs die active Säure, wenn sie Methyläthylessigsäure wäre, ein analoges Verhalten bei der Oxydation zeigen werde, wie die Dimethylessigsäure (Isobuttersäure), d. h. dafs sie zuerst in Aethylmethylketon übergehe, das dann der von Popoff aufgestellten Regel entsprechend weiter oxydirt würde:

I. $C_5H_{10}O_2 + O_2 = C_4H_8O + CO_2 + H_2O.$

Aethylmethylketon.

II. $C_4H_8O + O_3 = C_2H_4O_2 + C_2H_4O_2.$

Es müfste demgemäfs 1 Mol.-Gewicht active Valeriansäure neben 2 Mol.-Gewichten Essigsäure nur 1 Mol.-Gewicht Kohlensäure d. i. 43,1 pC. CO_2 liefern.

Zwei Oxydationsversuche mit inactiver Säure lieferten folgende Resultate:

1. Säure aus inactivem Alkohol gab 120,4 pC. CO_2 *)
2. Säure aus der Baldrianwurzel gab 123,4 pC. CO_2.

Die Rechnung verlangt 129,3 pC. CO_2.

Hiernach ist kaum noch ein Zweifel, dafs sich die inactive Säure obiger Gleichung gemäfs oxydirt.

Die active Säure dagegen lieferte nicht das vorausgesetzte Resultat:

---

*) 1) 0,4555 Grm. Säure aus inactivem Amylalkohol im zugeschmolzenen Rohr oxydirt gaben 0,5484 CO_2.

2) 0,6027 Grm. Säure aus Wurzel gaben 0,7435 CO_2.

In vier Bestimmungen erhielten wir 1) 93,7, 2) 102,8, 3) 96,6, 4) 98,4 pC. CO_2*).

Aus diesen Zahlen läfst sich wenigstens kein sicherer Schlufs auf die Constitution der activen Säure ziehen. Es wäre immerhin denkbar, dafs die Oxydation nicht ganz glatt nach der obigen Gleichung verliefe, dafs vielmehr der allseitige Angriff des Sauerstoffs auf die schon ziemlich complicirt zusammengesetzten Molecule in manchen Fällen eine weitergehende Spaltung des Kohlenstoffkerns und Oxydation der Bruchstücke zu Kohlensäure bewirken könne. Dafs selbst das Methyläthylketon nicht glatt zu 2 Mol. Essigsäure, sondern zum Theil auch tiefer oxydirt wird und nebenbei Kohlensäure liefert, hat schon Popoff**) beoabachtet, aber leider über die Menge derselben keine Mittheilung gemacht. Da aber die bei unseren Versuchen erhaltene Menge Kohlensäure mehr als doppelt so grofs ist, wie die vorausgesetzte, so müssen wir es vor der Hand noch unentschieden lassen, ob die active Säure wirklich Methyläthylessigsäure ist***). Wiewohl die Trimethylessigsäure bei der Oxydation auch mindestens 129,3 pC. Kohlensäure liefern mufste, so ist es doch nach den oben angeführten Gründen sehr unwahrscheinlich, dafs die active

---

*) 1) 1,2968 Grm. active Säure im Kolben am Rückflufskühler oxydirt lieferten 5,4425 $BaCO_3$.

2) 0,4321 Grm. active Säure im zugeschmolzenen Rohr oxydirt gaben 0,4443 CO_2.

3) 0,5210 Grm. active Säure im zugeschmolzenen Rohr oxydirt gaben 0,5034 CO_2.

4) 0,4058 Grm. active Säure im zugeschmolzenen Rohr oxydirt gaben 0,3995 CO_2.

Die bei der Oxydation der Säure im zugeschmolzenen Rohr bei 130° gebildete Kohlensäure wurde vollkommen getrocknet in einem gewogenen Liebig'schen Kaliapparat aufgefangen.

**) Diese Annalen CXLV, 290.

***) Sobald uns eine gröfsere Menge activer Säure zur Verfügung steht, werden wir versuchen Methyläthylketon daraus darzustellen.

Valeriansäure Trimethylessigsäure ist. Eher noch halten wir es für möglich, dafs die active Valeriansäure eine moleculare Verbindung von zwei verschieden constituirten Säuren ist, obgleich die Erfahrungen, welche wir bei der fractionirten Destillation gemacht haben, nicht dafür sprechen. Eine solche moleculare Verbindung aus Isobutylameisensäure und Methyläthylessigsäure würde z. B. bei der Oxydation $\frac{129,3 + 43,1}{2}$ = 86,2 pC. CO_2 ergeben.

Zur leichteren Uebersicht stellen wir die erhaltenen Resultate mit denjenigen nochmals kurz zusammen, welche Lieben und Rossi bei der Untersuchung der Normalvaleriansäure erhalten haben.

	Normal-valeriansäure.	Säure aus				
		Isobutylcyanür.	Baldrianwurzel.	inactivem Amylalkohol.	activem Amylalkohol.	Leucin.
Siedepunkt	184°-185° corr. unter 736 MM. Druck	172,6-174,1° corr. unter 722,5 MM. Druck.	173,2-174,3° corr. unter 718,3 MM. Druck	174,5° corr. unter 721 MM. Druck.	172,5-173,5° corr. unter 721 MM. Druck	168-171° uncorr. unter 720,8 MM. Druck
Spec. Gewicht bezogen auf Wasser von derselben Temperatur	bei 0° = 0,9577 bei 20° = 0,9415	bei 0° =0,9471 bei 19,7°=0,9307	bei 0° =0,9465 bei 18,8°=0,9309	bei 0° =0,9465 bei 20,2°=0,9296	bei 0° =0,9507 bei 19,5°=0,9343	— —
Polarisation	0	0	0	0	+ 48,7°	+ 17°
100 Theile Wasser lösen Silbersalz		bei 21° 0,185 Thl.	bei 20° 0,186 Thl.	bei 20,5° 0,185 Thl.	bei 22° 0,195 Thl.	bei 21° 0,191 Thl.
Krystallisationsfähigkeit des Barytsalzes	krystallisirt leicht ohne Krystallwasser	ebenso	ebenso	ebenso	nicht krystallisirbar, weder aus Wasser noch aus Alkohol	ebenso
100 Theile wässerige Lösung enthalten Barytsalz	bei 10° 16,906 Thl.	bei 22° 49 Thl.	bei 18° 46 Thl.	bei 18° 48,4 Thl.	scheinbar in jedem Verhältnifs	
100 Thl. weingeistige Lösung enthalten Barytsalz		bei 21° 14,6 Thl.	bei 19,5° 13,9 Thl.	bei 21° 14,4 Thl.	scheinbar in jedem Verhältnifs	
100 Theile absolutalkoholische Lösung enthalten Barytsalz		bei 19,5° 3,3 Thl.	bei 19,5° 2,7 Thl.	bei 19,5° 3,5 Thl.		
Bei der Oxydation der Säure entwickelte Kohlensäure			123,4 pC.	120,4 pC.	93,7 pC. 102,8 pC. 96,6 pC. 98,4 pC.	

Zum Schlufs sei es uns gestattet, noch einige Versuche über die Zerstörung des Polarisationsvermögens der activen Valeriansäure und des activen Amylalkohols zu erwähnen. Wie wir schon früher mitgetheilt haben, kann das Polarisationsvermögen der activen Säure durch Erhitzen mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure vollständig vernichtet werden, ohne dafs gleichzeitig die übrigen Eigenschaften eine Aenderung erfahren*). Es ist äufserst merkwürdig, wie wenig Zeit dazu gehört, diese optische Eigenschaft auszulöschen. Wenn die zugeschmolzenen Röhren mit activer Säure und Schwefelsäure höchstens $^1/_4$ Stunde lang auf 250° erhitzt worden waren, dann war die Valeriansäure absolut inactiv geworden.

Da wir nach der Prüfung der Valeriansäure aus Leucin auf ihr Polarisationsvermögen und auf die Krystallisationsfähigkeit ihres Barytsalzes zuerst auf die Vermuthung kamen, ein Theil dieser Säure könnte auch durch die Einwirkung der

---

*) Dafs die Polarisationserscheinungen nur von einer bestimmten Lagerung und Richtung der Molecule abhängig sind, geht wohl aus den schönen Untersuchungen von Faraday hervor, welcher bekanntlich nachgewiesen hat, dafs durch denselben Einflufs, durch welchen Eisen magnetisch wird, durchsichtigen Körpern das Vermögen, den polarisirten Lichtstrahl abzulenken, ertheilt werden kann. Wir dachten nun, es könne zwischen der inactiv gemachten und der ursprünglich inactiven Valeriansäure ein ähnliches Verhältnifs bestehen wie zwischen Stahl und weichem Eisen und hielten es für möglich, der inactiv gemachten Säure ihr Polarisationsvermögen dauernd wieder zu verleihen.

Bis jetzt in dieser Richtung angestellte Versuche bestätigten unsere Vermuthung nicht. Eine 20 Cm. lange Flüssigkeitssäule inactiv gemachter Valeriansäure zeigte zwar sowohl zwischen die Polenden eines Ruhmkorff'schen Elektromagneten gebracht, als auch in eine Magnetisirungsspirale eingeschoben und einen kräftigen Strom von 6 Grove'shen Elementen ausgesetzt eine geringe Ablenkung von 3 bis 4° Ventzke nach links oder rechts, je nach der Richtung des Stromes, aber dieses Drehungsvermögen konnte weder fixirt noch erhöht werden.

Schwefelsäure bei ihrer Darstellung inactiv geworden sein, so versuchten wir, ob eine verdünnte Schwefelsäure ebenfalls eine solche Wirkung hervorbringen könne.

Wir liefsen active Säure mit einer gröfseren Menge Schwefelsäure (1 Th. SO_4H_2 und 3 Th. Wasser) 4 Tage lang am aufsteigenden Kühler kochen, konnten aber nicht die geringste Abnahme des Drehungsvermögens bemerken.

Dagegen war eine deutliche, wenn auch nur schwache Abnahme wahrzunehmen, als wir die active Säure für sich 80 Stunden lang am Rückflufskühler im Sieden erhalten hatten.

Schwieriger als die Säure läfst sich der Amylalkohol inactiv machen.

Durch mehrstündiges Erhitzen des Alkohols mit etwas festem Kalihydrat im zugeschmolzenen Rohr auf 160° konnte das Polarisationsvermögen nur etwa um die Hälfte verringert werden.

Mit etwas concentrirter Schwefelsäure auf dieselbe Temperatur erhitzt, schied sich die Flüssigkeit in zwei Schichten; die leichtere bestand zum gröfsten Theil aus Amyläther, welcher zwischen 166 und 176° destillirte. Von Amylen und Polyamylenen waren nur sehr geringe Mengen gebildet worden. Das Polarisationsvermögen des Amyläthers war Null, so dafs die concentrirte Schwefelsäure auf die Amylverbindungen eine ähnliche Wirkung auszuüben scheint, wie auf die Valerylverbindungen.

Ueber die städtischen Grundwasser;

von Dr. *Carl Aeby* in Bern.

Die Erfahrungen der neuern Zeit haben mancherorten der Beschaffenheit der Trinkwasser die ganz besondere Aufmerk-

samkeit der Sanitätsbehörden zugewendet und in der wissenschaftlichen Welt ein lebhaftes Interesse für diesen Gegenstand wachgerufen, das in einer regen Tagesliteratur seinen Ausdruck findet. Wiederholt auftretende Seuchen, welche zu Nachforschungen nach den Ursachen ihrer Entstehung und Verbreitung veranlafsten, haben den Blick auf die mit wachsender Bevölkerung im Boden zunehmenden Schäden, d. h. auf die Verunreinigung der Grundwasser gelenkt, welche in manchen Fällen wenn auch nicht als Ursache von Epidemieen, doch als mitwirkend zu deren Verbreitung betrachtet werden mufs. Es herrscht noch völliges Dunkel über die Natur der hierbei in Frage kommenden Stoffe, und nur mit einem gewissen Grad von Wahrscheinlichkeit können wir die in Umsetzung begriffenen stickstoffhaltigen organischen Stoffe als Träger genannter Wirkungen bezeichnen, ohne zur Zeit noch Mittel zu ihrer qualitativen Unterscheidung zu besitzen. Es fällt demnach der Gegenwart erst die Aufgabe des Fundamentirens zu, und in diesem Sinne können nur möglichst umfassende Untersuchungen Werth besitzen; es genügt nicht, in der Bestimmung der Salpetersäure einen gewissen Mafsstab für den Grad der Verunreinigung, oder in den Reductionswirkungen gelöster organischer Stoffe einen schwachen Anhaltspunkt für deren physiologische Bedeutung gefunden zu haben. Die Erscheinungen sind in ihrer Totalität, die einzelnen Thatsachen in ihrer gegenseitigen Beziehung aufzufassen.

Der nächste Zweck vorliegender Analysen ist demnach die Darstellung der Gesetzmäfsigkeiten, welche die Zusammensetzung der Grundwasser unter ganz verschiedenen geologischen Verhältnissen bietet. Das Ganze gewinnt dadurch nicht nur an geologischem und mineralogischem Interesse, es berührt auch Cardinalfragen der Landwirthschaftslehre, welche in ihrer nationalökonomischen Bedeutung die volle Aufmerksamkeit der Forscher verdienen.

Den analytischen Methoden wurde das Handbuch von Fresenius zu Grunde gelegt; es bieten sich hierbei so wenig Schwierigkeiten, dafs das Eingehen in Einzelnheiten mir überflüssig erscheint. Ich bemerke, dafs bei der Bestimmung der Alkalien auf die vollständige Zuverlässigkeit der Reagentien geachtet wurde; Chlorbaryum und Kalkhydrat, als Fällungsmittel für Schwefelsäure und Magnesia bei der Reindarstellung der Chloralkalien, wurden beide im Zustande der gröfsten Reinheit angewendet.

Wo die Umstände es erforderten, wurde die Waschflüstigkeit für Kaliumplatinchlorid (80procentiger Alkohol) aufs neue eingedampft, um gelöste kleinere Mengen des Doppelsalzes zur Wägung zu bringen.

Bei der Bestimmung des Ammoniaks wurde die treffliche colorimetrische Methode nach Rose's Handbuch der analytischen Chemie in Anwendung gebracht, d. h. der Grad der Färbung, welchen das Nefsler'sche Reagens in dem von Kalk und Magnesia befreiten Wasser hervorbringt, wurde verglichen mit demjenigen, welchen genanntes Reagens unter gleichen Temperaturverhältnissen in höchst verdünnten Salmiaklösungen von 0,1 bis 2 Milligramm Ammoniak im Liter hervorbringt. Das hierbei in Anwendung gebrachte destillirte Wasser wurde im Glaskolben eigens für diesen Zweck dargestellt, und der Dampf nicht wie bei der gewöhnlichen Destillation im Kühlrohr, sondern unter einer Flüssigkeitsschicht verdichtet, indem die Erfahrung lehrt, dafs die gewöhnlichen destillirten Wasser die 10- bis 20-fache Menge Ammoniak wie unsere Grundwasser enthalten, selbst dann, wenn vor der Destillation etwas doppeltschwefelsaures Kali zugesetzt wurde. Ich glaube kaum daran erinnern zu müssen, dafs diese Erscheinung auf einer Ammoniakbildung aus Stickstoff der Luft und den Elementen des Wassers beruht, und dafs regelmäfsig neben Ammoniak eine äquivalente Menge

salpetriger Säure auftritt, demnach das Gesagte auch für die Darstellung salpetrigsäurefreien Wassers gilt. Letztere wurde nach der Vorschrift von Trommsdorff ebenfalls colorimetrisch mit klar filtrirtem Jodzinkstärkekleister bestimmt. Die Haltbarkeit dieses Präparats läfst nichts zu wünschen übrig, dagegen tritt die Reaction später ein als bei der Anwendung von Jodkaliumstärkekleister, was übrigens der Genauigkeit der Methode keinerlei Eintrag thut; als schwacher Punkt ist die entbläuende Wirkung sauerstoffbegieriger organischer Körper auf Jodstärke zu bezeichnen, welche durch Bildung von Jodwasserstoff kleine Mengen salpetriger Säure dem Nachweis zu entziehen vermag.

Bei Anwendung der von Marx in Anwendung gebrachten Methode der Salpetersäurebestimmung (Titration mit Indigolösung nach Vermischen von 1 Volum Wasser mit 2 Volumen chemisch reiner Schwefelsäure), konnte ich in einzelnen Fällen nicht denjenigen Grad von Uebereinstimmung erhalten, der für besagten Gegenstand wohl wünschenswerth gewesen wäre, während bei reinen Salpeterlösungen sich die Titration als sehr genau und zuverlässig erwies. Gemeinschaftlich mit Prof. Goppelsröder in Basel nach dessen etwas abgeänderter Methode angestellte Versuche haben mich belehrt, dafs genannte Erscheinung auf Ausnahmsfällen beruht, und auf eine bisweilen eintretende Maskirung zurückzuführen ist, für welche sich vor der Hand keine Erklärung findet.

Bei der Darstellung der Resultate wurde von dem gewöhnlichen Verfahren, Basen und Säuren nach ihren relativen Affinitäten sich zuzuordnen, Umgang genommen, indem dasselbe in vorliegendem Falle keine Vortheile, dagegen den entschiedenen Nachtheil geringerer Uebersichtlichkeit neben manchen Unwahrscheinlichkeiten bietet; dagegen sind die inneren Gründe zu entwickeln, welche die Existenz bestimmter Verbindungen und deren genetische Beziehungen andeuten.

Bekanntlich tritt uns die verwesende organische Substanz in der Naturwelt als mächtiger Vermittler des Stoffkreislaufs und der Mineralbildung entgegen. In ihren Oxydationsproducten liefert sie Kohlensäure und Salpetersäure, beides energisch lösende Agentien, welche den Kalkreichthum städtischer Wasser bedingen. Die begleitenden mineralischen Bestandtheile gehen in Verbindungen über, wie wir sie in der Asche wiederfinden; durch Oxydation gebildete Schwefelsäure bindet Kali, das Natrium tritt in Form von Kochsalz auf. Durch Flächenanziehung der Erde werden die Salze der Alkalien wieder zersetzt, die Basen physikalisch gebunden und deren Säuren auf Kalk übertragen. Bei dauernder Infiltration und zunehmender Sättigung der Schichten gelangen die alkalischen Salze unabsorbirt durch die tieferen Schichten in das Grundwasser, wobei das anfänglich zurücktretende Kali in verhältnifsmäfsig immer gröfseren Mengen hervortritt; der Gehalt an Kali und Natron wird daher nicht nur den Grad der Bodenverunreinigung, sondern auch den jeweiligen Zustand der Bodenschichten anzeigen.

Es ist bezeichnend, dafs Ammoniaksalze in allen Fällen, wo nicht directe Ergüsse unreiner Flüssigkeiten stattgefunden haben, in äufserst geringen Mengen auftreten, selbst dann, wenn ein grofser Gehalt an Salpetersäure ergiebige Ammoniakquellen im Boden nachweist, ein Beweis, dafs dasselbe in physikalisch gebundenem Zustande einer beständigen Oxydation unterliegt, wobei das gebildete Kalksalz unabsorbirt in die tieferen Schichten versinkt.

Diese Umwandlung giebt uns ein anschauliches Bild der Veränderungen, welchen alle absorbirten Stoffe nach und nach unterliegen; sie zeigt uns, in welcher Weise der Chemismus beständig thätig ist. Es steht fest, dafs absorbirte Stoffe aus dem Zustande der physikalischen Bindung allmälig in denjenigen der chemischen Verbindung übergehen, und die neue-

sten Erfahrungen über die chemische Function alkalischer Fluorüre in humosen Erdschichten mag uns bedeutungsvolle Winke über Umwandlungen in angedeutetem Sinne geben.

Einen äufserst wichtigen Anhaltspunkt zur Beurtheilung eines Trinkwassers giebt uns die Thatsache, dafs der Gehalt an organischen Stoffen parallel geht demjenigen an alkalischen Salzen. Das schlechteste Trinkwasser von Magdeburg (Nr. I) enthält nahezu 0,2 Grm. organische Substanz auf 0,8 Grm. schwefelsaures Kali im Liter, während in allen bis jetzt untersuchten Fällen bei alkaliarmen Wassern organische Stoffe in kaum nachweisbarer Menge auftreten.

Es ist die schwache Seite bei Wasseruntersuchungen, dafs die Chemie bis jetzt kein Mittel gefunden hat, um mit einiger Genauigkeit den Gehalt an organischer Substanz zu bestimmen, denn keine der bis jetzt vorgeschlagenen directen Methoden konnte sich eines dauernden Beifalls erfreuen. Den besten Anhaltspunkt giebt wohl die einfache Restmethode, d. h. der Gewichtsverlust aus der Subtraction sämmtlicher unorganischer Bestandtheile vom festen Rückstande, um so mehr, als eine Bestimmung der Phosphorsäure ganz wegfällt, da sie sich auch in sehr unreinen Wassern in nur höchst geringer Menge findet.

Der Gehalt an Alkalien und organischen Substanzen steht in gegenseitiger Beziehung; das Natronsalz ist durch das Chlor, das Kalisalz durch die Schwefelsäure quantitativ angezeigt, letzteres unter der Bedingung, dafs Gyps in sehr zurücktretender Menge in einer bestimmten Bodenart auftritt. Die Bestimmung des Chlors ist daher ein äufserst wichtiger Punkt für die Beurtheilung der Güte eines Trinkwassers, indem es uns von vornherein ein klares Bild über den Gehalt des Wassers an Alkalien und an organischer Substanz, somit auch über den Grad der Reinheit gestattet.

Es läfst sich leicht der Beweis führen, dafs das Kali stets

als schwefelsaures Salz auftritt, ohne bei Gegenwart gröfserer Mengen salpetersauren Kalks eine partielle Zerlegung zu erleiden, indem wir einfach die Erscheinung zu Hülfe nehmen, welche Gyps im Contact mit kohlensaurer Magnesia hervorbringt. Bekanntlich zersetzen sich beide Salze gegenseitig, eine gröfsere Menge Gyps bringt gröfsere Mengen schwefelsaure Magnesia in Lösung und der Magnesiagehalt wird demnach bei einiger Kenntnifs des Bodens den trefflichsten Anhaltspunkt bieten für die Entscheidung der Frage, ob auch dem Kalk Schwefelsäure zuzutheilen ist.

Nehmen wir die Zusammensetzung der in nachfolgender Tabelle verzeichneten beiden Wasser I und II, so ist ersichtlich, dafs die Schwefelsäure, welche gröfstentheils das Oxydationsproduct des Schwefels der organischen Substanz darstellt, im Einklang mit der allgemeinen Annahme in erster Linie an Kali und Magnesia gebunden auftritt. Nächst dem Gyps ist es der Reichthum an Kohlensäure, welcher den gröfseren Magnesiagehalt bedingt, indem kohlensaure Magnesia durch genanntes Agens in weitaus gröfserer Menge gelöst wird, als der kohlensaure Kalk. Beide Momente zusammen sind demnach als Indicatoren zu bezeichnen, welche uns über die Existenz gewisser Verbindungen, die sich aus theoretischen Gründen nur unsicher erschliefsen lassen, den bestimmtesten Aufschlufs geben.

Die Zusammensetzung städtischer Grundwasser ist demnach nicht nur von sanitarischem, sondern von allgemein chemischem Interesse, und ihre Bedeutung für die Kenntnifs der Vegetationsverhältnisse tief wurzelnder Gewächse ist in die Augen fallend. Wir erblicken hier in der Tiefe ein geschäftiges Treiben der Elemente, über das wir zur Zeit nur nothdürftige Kenntnisse besitzen, dessen Erforschung uns aber die werthvollsten Funde für Wissenschaft und Leben verspricht.

In 1 Liter Wasser sind enthalten in Grammen	Summe der festen Bestandtheile	Freie und halbgebundene CO_2	CaO	MgO	NO_5
Trinkwasser von Magdeburg:					
I. Schlechtestes Wasser . . .	*3,9600*	0,2611	0,6466	0,0389	0,7803
II. Bestes Trinkwasser	*1,4300*	0,2461	0,2400	0,0281	0,1131
III. Elbewasser aus der Leitung . .	*0,3333*	0,0609	0,1170	0,0252	0,0033
Trinkwasser von Bern:					
I.	*0,5460*	0,0994	0,1595	0,0190	0,0820
II.	*0,5300*	0,1180	0,1575	0,0220	0,0900
III.	?	0,1110	0,1560	0,0190	0,0700
IV.	*0,5900*	0,1400	0,1795	0,0270	0,0590
V.	*0,3740*	0,1290	0,1135	0,0230	0,0300
VI.	*0,4430*	0,1750	0,1805	0,0240	0,0470
VII.	*0,4666*	0,2154	0,1450	0,0406	0,0280
VIII.	*0,4033*	0,1494	0,1220	0,0273	0,0197
IX.	*0,4300*	0,1464	0,1540	0,0241	0,0492
X.	*0,7566*	0,1284	0,1760	0,0370	0,1480
XI.	*0,4133*	0,1614	0,1500	0,0240	0,0532
XII. Drainwasser*)	*0,3940*	0,1840	?	?	0,0082

*) Aus einer im Spätherbst überdüngten Wiese mit Lehmboden bei Bern.

NO_3	SO_3	NH_3	Cl	KO	NaO	Organische Substanz.
—	0,4949	0,00015	0,6296	0,4253	0,6256	sehr viel.
—	0,2531	0,00012	0,1920	0,2311	0,1935	viel.
—	0,0813	0,0005	0,0584	0,0067	0,0434	—
0,0002	0,0384	0,0003	0,0450	0,0297	0,0580	viel.
Spur	0,0260	0,00006	0,0376	0,0246	0,0435	viel.
starke Spur	0,0315	0,00003	0,0480	?	?	?
Spur	0,0500	0,0001	0,0334	0,0292	0,0390	viel.
leise Spur	0,0357	0,0002	0,0190	0,0252	0,0280	viel.
starke Spur	0,0574	0,00002	0,0142	0,0050	0,0124	äufserst wenig.
0,000013	0,0103	0,0003	0,0212	0,0035	0,0167	äufserst wenig.
0,0004	0,0548	0,0020	0,0260	0,0194	0,0306	wenig.
0,000013	0,0114	0,0001	0,0231	0,0059	0,0136	äufserst wenig.
—	0,0800	0,0003	0,0307	0,0381	0,0600	viel.
Spur	0,0091	0,00008	0,0231	0,0053	0,0136	äufserst wenig.
—	?	0,00015	0,0097	0,0035	0,0100	—

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium von Dr. Hilger, Docent der Chemie an der Universität Würzburg.

I. Ueber Thiercellulose;

von Dr. *Schäfer* aus Wiesbaden.

Das Vorkommen der Cellulose im Thierreiche war lange Zeit unbekannt; im Gegentheil glaubte man bei dem Vergleich der niedersten Pflanzen mit den niederen Thieren, die dem Aeufseren nach, wie bekannt, oft sehr schwer von einander zu unterscheiden sind, eben darin ein allgemeines, wesentliches und unantastbares Unterscheidungsmerkmal zwischen beiden Reichen gefunden zu haben, dafs die Cellularmembran aller Pflanzen aus dieser stickstofffreien Substanz bestünde, während dieselbe im Thierreich absolut fehle und die Zellenmembran bei den Thieren durchweg aus einem stickstoffhaltigen Material gebildet sei.

Um so überraschender war für die Naturforscher die Entdeckung Schmidt's *), wonach in dem häutigen Sack der Ascidia mammillaris, welcher die Kiemen und Darmschlauch, Leber und Eierstock oder Hode umschliefst, eine stickstofffreie Substanz vorwiegend sein sollte, die nach Behandlung mit kochender Kalilauge und verdünnten Säuren, worin sich Inhalt und Wände der Gefäfse lösten, unverändert als farbloses, aus kugelrunden Zellen bestehendes Gewebe, dem Parenchym der Cacteen vergleichbar, zurückbleibe. Selbst durch längeres Kochen mit Salpetersäure, giebt Schmidt

*) Zur vergleichenden Physiologie der Wirbellosen, Braunschweig 1845.

weiter an, wird der Ascidien-Mantel nicht zerstört, im Gegentheil eignet sich diefs Agens am Besten, denselben klar und durchsichtig zu erhalten. In concentrirter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure löst er sich zu farblosen Flüssigkeiten, die aber aus Mangel an Material nicht näher untersucht werden konnten. Der Wassergehalt des frischen Mantels war so bedeutend, dafs der feste Rückstand desselben nur 1,07 pC. betrug.

Die Trockensubstanz des auf erwähnte Weise chemisch wie anatomisch rein dargestellten Gewebes war stickstofffrei, wie zwei Versuche durch Glühen mit Natronkalk erwiesen. — Im Sauerstoffstrom auf dem Platinschiffchen verbrannt lieferten 0,2168 Substanz 0,357 CO_2 und 0,125 H_2O, während 0,002 Asche ($CaSO_4$) zurückblieben. Nach Abzug der letzteren kommen demnach auf 100 Theile des Gewebes 45,38 pC. Kohlenstoff und 6,47 pC. Wasserstoff, was der Zusammensetzung der Pflanzenzellmembran entspräche.

Wenn nun auch Schmidt's Mittheilung Anfangs allgemein Zweifel erregte, so konnte sie doch als Resultat einer so sorgsam ausgeführten chemischen Untersuchung nicht lange unberücksichtigt bleiben. So erschien denn im Jahre darauf eine längere Abhandlung „über die Zusammensetzung und Structur des Mantels der Tunicaten" von Löwig und Köliker *), deren Resultate, was den chemischen Theil betrifft, ich in Folgendem kurz wiedergeben will.

Zur Untersuchung wurden verwandt: Phallusia, in fünf verschiedenen Species; Clavellina lepadeformis; Cynthia, drei Species; Diazona violacea; Botryllus polycyclus und violaceus; Didemnum candidum; Aplidium gibbulosum; Pyrosoma giganteum; Salpa maxima und bicaudata.

---

*) Annales des sciences naturelles, III. série, tome cinquième, p. 193, anno 1846.

Bei diesen sämmtlichen Thieren erwies sich ein sehr beträchtlicher Theil, bis zu $^3/_4$, des Körpers als in Alkalien und Säuren unlöslich. Diese unlösliche Substanz bildet bei den einfachen Ascidien den äufseren knorpeligen oder zähen Mantel, in den zusammengesetzten Ascidien die mehr oder weniger gelatinöse Grundlage, welche die Gruppe der Individuen zusammenhält, in den Salpen die ganze äufsere Hülle, welche die Muskeln, Eingeweide, Gefäfse u. s. w. umschliefst. Wenn sich auch lösliche Partieen in den genannten Theilen fanden, so waren doch die unlöslichen in dem Mafse vorwiegend, dafs der Mantel jener Thiere nach gänzlicher Entfernung der löslichen Substanzen seine Form vollständig bewahrte. Nach der Behandlung der Salpen, Pyrosomen und sämmtlicher Ascidien vier bis sechs Tage mit concentrirter Natronlauge in der Siedehitze beobachtete man bei ihnen keine Formveränderung, so dafs die scharfen Ränder, Knollen u. s. w. noch ganz erhalten waren, als seien sie unberührt geblieben. Nur die Farbe, Consistenz und Durchsichtigkeit der häutigen Hüllen erlitten hier und da mehr oder weniger eine Veränderung, welche aber nur bei den Cynthien sehr merklich ist, deren steifer und fester Mantel dünn und beweglich wird. — Der unlösliche Theil aller Mäntel der oben genannten Tunicaten ist, d. h. wenn die Agentien genügend lange darauf eingewirkt haben, gänzlich frei von Stickstoff und ergab die Verbrennung der Trockensubstanz des Mantels einer Phallusia mammillaris folgende Zusammensetzung :

C	43,40
H	5,68
O	50,92
	100,00;

ein Mantel von Cynthia papillata :

C	43,20
H	6,16
O	50,64
	100,00.

Diese Zahlen stimmen mit den von Schmidt gefundenen (C = 43,3; H = 6,47) nicht nur, sondern noch mehr mit der procentischen Zusammensetzung der Pflanzencellulose überein.

Die Versuche bei anderen Thierklassen *), wie Polypen und Acalephen, diese stickstofffreie Substanz zu entdecken, blieben ohne Erfolg. Nur das Doliolum mediterraneum, ein den Naturforschern räthselhaftes Thier, das Manche zu den Beroïden, Andere zu den Salpen zählen, enthielt eine in Kalilauge unlösliche Substanz, deren Menge aber zu einer näheren Untersuchung zu gering war.

Ich habe mich vergeblich bemüht, dieses Thier zu erhalten, um es einer Untersuchung zu unterwerfen, welche, wenn man die chemische Zusammensetzung als classificatorischen Anhaltspunkt gelten lassen will, darüber hätte Aufschlufs geben können, ob es den Salpen beizuzählen ist oder nicht. Im Uebrigen darf man nicht zu voreilig aus der Resistenz gegen Kalihydrat auf die Anwesenheit einer stickstofffreien Substanz schliefsen, da die Thierchemie auch stickstoffhaltige Stoffe aufzuweisen hat, die (wie z. B. Conchiolin) dieselbe Eigenschaft besitzen.

Die Thatsache nun, dafs im Thierreich Cellulose oder wenigstens ein stickstofffreier, nach seiner procentischen Zusammensetzung der Cellulose identischer Körper, in Form von Zellen, Fasern u. s. w. vorkommt, ist jedenfalls bezüglich der Frage: „giebt es ein *allgemeines* Unterscheidungsmerkmal zwischen Thier- und Pflanzenreich?“ von grofser Wichtigkeit. Die Unhaltbarkeit der Behauptung Mulder's und Nägeli's,

*) Auch das Vorkommen der Cellulose bei den Infusorien ist noch nicht nachgewiesen, da gerade die Infusorienart (Frustulia salina), bei welcher Schmidt dieselbe gefunden haben wollte, jetzt zu den Pflanzen gezählt wird.

wonach die Zellenmembran ohne Ausnahme bei den Thieren, zum Unterschied von den Pflanzen, stickstoffhaltig sei, ist ohne Zweifel durch die Entdeckung Schmidt's klar dargethan und somit wird auch die Aussicht überhaupt auf Auffindung eines so lange gesuchten allgemeinen Unterscheidungsmerkmals zwischen beiden Naturreichen ziemlich zweifelhaft.

Durch die Mittheilung von Löwig und Kölliker veranlafst, hat Payen *) im Verein mit Dumas, Milne Edwards und Boussingault ebenfalls über das Vorkommen der Cellulose im Mantel der Tunicaten Untersuchungen angestellt und hierzu Phallusia intestinalis verwandt. Mit Kalilauge, verdünnten Säuren und zuletzt reinem Wasser wurden die Mäntel längere Zeit behandelt; aber offenbar wirkten die Agentien nicht lange genug darauf ein, da, wie folgende tabellarische Uebersicht zeigt, ein Stickstoffgehalt von durchschnittlich mehr als 3 pC. zurückblieb.

Stickstoffbestimmung.

Angabe der Substanz	Gewicht der analysirten Substanz	Gewicht des Stickstoffs auf 100	Asche auf 100
1) Die Mäntel mit Wasser behandelt	Mgrm. 277	4,49	12,66
2) Die Mäntel mit KHO (von 0,02 spec. Gewicht) und HCl (von 0,61)	127	3,19	„
3) Derselbe Versuch wiederholt	335	3,80	„
4) Die Mäntel zweimal mit KHO von 0,02 und 0,25 und HCl von 0,61 behandelt	305	3,80	„

Die Verbrennung eines von stickstoffhaltigen Substanzen vollständig befreiten Mantels mit Kupferoxyd ergab (nach Abzug der Asche) folgende Zahlen :

*) Annales des sciences naturelles, III. série, tome cinquième.

C	44,5
H	6,4
O	49,1
	100,0,

welche Verhältnisse mit der Zusammensetzung der Pflanzenzellmembran noch mehr übereinstimmen, als diejenigen, welche Löwig und Kölliker bei der Verbrennung der Tunicatenmäntel gefunden haben.

Die Versuche, welche Payen mit der fraglichen Cellulose angestellt, beschränken sich, wie bei den anderen erwähnten Naturforschern, nur auf die wenigen folgenden. Ein getrockneter Mantel wurde in concentrirte Salpetersäure gebracht, in welcher er unversehrt blieb, wie die Pflanzencellulose. In alkoholische Jodlösung getaucht wurde der Mantel schwach gelb gefärbt und zeigte mit Schwefelsäure betupft an den betreffenden Stellen violette Farbe. Derselbe mit concentrirter Schwefelsäure behandelt löst sich zu einer schleimigen Flüssigkeit, dem Dextrin ähnlich. Aus Mangel an Material wurde das durch Schwefelsäure erhaltene Umwandlungsproduct nicht näher untersucht.

Während man bis dahin ohne Weiteres diese stickstofffreie Thiersubstanz, sowohl was die Art ihres Vorkommens, als auch das chemische Verhalten derselben betrifft, für vollständig identisch mit der Cellulose erklärte, finden wir bei späteren Untersuchungen über denselben Gegenstand im Gegentheil das Bestreben, die Verschiedenheit dieser Thiercellulose, wenn man sie so nennen darf, von der Pflanzencellulose darzulegen.

Was die Art des Vorkommens der Thiercellulose betrifft, so will Schacht *), der den Mantel der Phallusia mammillaris, Cynthia microcosmus und einer noch nicht bestimmten Ascidie

*) Müller's Archiv 1851, S. 185.

(aus Chili stammend) einer mikroscopisch-chemischen Untersuchung unterwarf, gefunden haben : 1) dafs die Membran der Zellen im Mantel der Phallusia nicht, wie Löwig und Kölliker annehmen, aus Cellulose besteht, sondern dieselbe sich vielmehr gegen Jod und Schwefelsäure, sowie gegen Kalilauge genau wie thierische (stickstoffhaltige) Substanz verhält; 2) dafs die homogene, nur in der zweiten Schicht etwas faserige Masse *zwischen* den Zellen aus ziemlich reinem Zellstoff (Cellulose) besteht, und 3) dafs bei Cynthia und der neuen Ascidie kaum noch Spuren von Zellen vorhanden, dagegen aber Kerne und Zellstofffasern. Wenn wir also einen Vergleich zwischen dem Vorkommen der Cellulose im Mantel der Ascidien und dem Auftreten derselben Substanz im Pflanzenreich anstellen, so sind nach Schacht als wesentliche Unterschiede hervorzuheben : 1) Bei Phallusia bildet der Zellstoff die Masse *zwischen* den Zellen, aber nicht, wie bei den Pflanzen, einen integrirenden Theil der Zellwand selbst; 2) bei Cynthia und der neuen Ascidie bildet der Zellstoff freie Fasern, was im Pflanzenreich noch nie beobachtet worden ist. — Auf diese Mittheilung hin stellte dann Schlofsberger*) in gleicher Richtung Versuche an und zwar bei Phallusia mammillaris und Ascidia parallelogramma, deren Mäntel durch Jod und Schwefelsäure prächtig blau gefärbt wurden. Ob aber die Intercellularsubstanz die Cellulose darstelle, blieb ihm unentschieden oder vielmehr zweifelhaft; denn bei längerem Maceriren des gefärbten Mantels in der Säure lösten sich einige kugelige Zellen ab, die isolirt umherschwammen und eine schöne blaue Farbe besafsen. Dazu spricht Schlofsberger die Ansicht aus, dafs, da vielleicht den neueren Anschauungen gemäfs die Cellulose auch nicht bei den Pflanzen die eigentliche Zellhaut, sondern eine Ablagerung auf dem

*) Schlofsberger, Thierchemie, S. 251.

Primordialschlauch bildet, welch' letzterer aus stickstoffhaltiger Materie, wie die Thierzellhaut besteht, auch die Cellulose bei den Tunicaten unter denselben Verhältnissen vorkomme und also die äufsere Zellhaut vorstelle.

Jedenfalls läfst sich die Richtigkeit der Schacht'schen Lehre noch sehr bezweifeln. Aber eben so unentschieden wie die Frage in Bezug der Analogie zwischen dem Vorkommen der Cellulose in den verschiedenen Reichen, ist auch die Frage, was die Identität der Substanz in chemischer Beziehung in beiderlei Fällen des Auftretens betrifft.

Die Aehnlichkeit der procentischen Zusammensetzung beider Stoffe ist durch die Analysen von Schmidt, Löwig und Payen festgestellt, aber dadurch ist keineswegs eine Analogie in den chemischen Reactionen bedingt, es könnte sich eben so gut um einen der Cellulose isomeren Körper handeln; denn die wenigen chemischen Eigenschaften, welche nach den genannten Abhandlungen beiden Stoffen gemeinschaftlich zukommen, wie die Resistenz gegen Säuren und Alkalien, sowie die mikroscopische Jodreaction, können keineswegs genügen, die Identität beider Stoffe apodictisch anzunehmen, wie diefs seither geschehen. Um zur Aufhellung eben dieses Punktes etwas beizutragen und mit der Voraussetzung, dafs jeder, wenn auch geringe, Beitrag zur Kenntnifs der Zusammensetzung und Charaktere der Körpertheile niederer Thiere von Nutzen sein könnte, besonders was die Beziehungen und Aehnlichkeiten zwischen Thier und Pflanze betrifft, habe ich eine chemische Untersuchung über die Tunicatenmäntel unternommen. Bevor ich jedoch zu den Resultaten meiner eigenen Untersuchung komme, mufs ich noch der letzten mir bekannten Abhandlung über die Thiercellulose Erwähnung thun, die mir erst zu Gesicht kam, als ich fast meine Versuche abgeschlossen. Dieselbe wurde von Ber-

thelot*) im Jahre 1859 veröffentlicht. Es heifst darin, nachdem zuerst das Chitin, welches der Autor als Combination eines isomeren Stoffs der Cellulose und eines solchen der Muskelfaser ansieht, abgehandelt ist: „Was die Hauptsubstanz in dem Mantel der Tunicaten betrifft, so kann sie frei von Stickstoff erhalten werden. In diesem Zustand besitzt sie dieselbe Zusammensetzung, wie die Cellulose, wie es die Erfahrungen Schmidt's bewiesen, die durch Löwig, Kölliker und Payen ihre Bestätigung gefunden. Da der Stoff in Bezug auf seine physikalischen Eigenschaften, Structur und chemischen Charakter von der Pflanzenfaser ganz verschieden ist, habe ich für nöthig gefunden, um Irrthum zu vermeiden, ihn mit einem bezeichnenden Namen zu belegen und nannte ihn *Tunicin*." Ferner sagt aber Berthelot: Um die Existenz engerer Beziehungen zwischen beiden Stoffen zu beweisen, habe ich versucht, bei dem Tunicin die charakteristischste Umwandlung der Cellulose zu erzielen, nämlich die Umwandlung in gährungsfähigen Zucker, was mir auch gelungen ist. Zu der Untersuchung verwandte ich Cynthia papillata. Die Mäntel wurden einige Stunden in concentrirter Chlorwasserstoffsäure gekocht, alsdann mit kochender Kalilauge von 32° behandelt. Letztere wurde durch Decantiren entfernt und die unlösliche Substanz so lange mit destillirtem Wasser gewaschen, bis dasselbe keine alkalische Reaction mehr zeigte. Die Verbrennung der Trockensubstanz ergab:

C	44,6
H	6,1;

die Formel $C_{12}H_{20}O_{10}$ verlangt:

C	44,4
H	6,2.

*) Ann. chim. phys. 1859, LVI, 149.

Im trockenen Zustand ist das Tunicin eine weifse durchscheinende Masse von hornartiger Consistenz, ohne alle krystallinische Structur, unlöslich in allen Lösungsmitteln. In feuchtem Zustand ist es weich, kleberig und geschmeidig wie Handschuhleder. Diese Eigenschaften wechseln ohne Zweifel mit Art und Alter des Individuums, welches das Tunicin liefert. Unter dem Mikroscop zeigt es faserige Structur, analog dem Thiergewebe, ganz verschieden von der Structur der Pflanzenfaser. Es unterscheidet sich gleichfalls davon durch seine Reactionen. Allerdings nimmt es mit Schwefelsäure befeuchtet durch Jod eine blafsbläuliche Färbung an, aber mehr derjenigen ähnlich, die das Cholesterin bei derselben Behandlung zeigt. Es entfernt sich ganz von der Pflanzenfaser durch seine Widerstandsfähigkeit gegen Säuren. Das Fluorbor, welches die Cellulose fast augenblicklich verkohlt, wirkt nicht in der Kälte auf das in freier Luft getrocknete Tunicin. In feuchtem Zustand absorbirt letzteres das Gas, wird flüssig und giebt mit Wasser eine Lösung, die Kupfertartrat in alkalischer Solution reducirt, was die Bildung einer kleinen Menge Zucker anzuzeigen scheint. Der Widerstand des Tunicins gegen die Einwirkung der Reagentien ist so grofs, dafs man, um es zu verändern, im Allgemeinen Agentien anwenden mufs, die weniger geeignet sind, Zucker zu erzeugen, als solchen, wenn er schon existirt, zu zerstören. Indessen ist es mir nach vielen fruchtlosen Versuchen gelungen, diese Umwandlung auf einfache Weise zu erzielen und zwar vermittelst eines der Industrie entlehnten Handgriffs. Man reibt das trockene Tunicin mit concentrirter Schwefelsäure zusammen, bis es eine ölige Flüssigkeit darstellt. Dieselbe giefst man tropfenweise in das 100fache ihres Gewichts siedenden Wassers, das nach einiger Zeit mit Kreide zur Ausfällung der Schwefelsäure versetzt wird. Das bis zur Syrupconsistenz eingedampfte Filtrat enthält ein Gemisch von Zucker

und einer unbekannten Substanz; es reducirt alkalische Kupfertartratlösung energisch und gährt mit Wasser und Hefe angerührt unter Bildung von Kohlensäure und Alkohol, welch' letzterer durch Destillation isolirt und vermittelst krystallisirtem Kaliumcarbonat rectificirt wurde. Diese Reactionen stellen die Bildung eines der Glycose analogen Zuckers aus dem Grundstoff des Ascidienmantels fest."

Ich mufs gestehen, dafs ich meine Untersuchung mehr mit der Voraussicht begann, die Verschiedenheit der Thier- und Pflanzencellulose, als deren Identität, was die chemischen Eigenschaften betrifft, beweisen zu können. Aber noch ehe mir das Verfahren Berthelot's bekannt war, gelang es mir schon auf leichte Weise, die Thiersubstanz in Zucker überzuführen, sowie mich auch andere Reactionen zu der Ueberzeugung brachten, dafs eine vollständige Uebereinstimmung des Stoffs mit dem Pflanzenzellstoff vorliege. Mit um so gröfserem Interesse verfolgte ich nunmehr die Untersuchung, als ich hoffte, die Ansichten Berthelot's, der trotz des von ihm selbst constatirten analogen Verhaltens des „Tunicins" mit der Cellulose in einem Hauptpunkte die Uebereinstimmung beider Substanzen nicht anerkennen will, sondern sich sogar veranlafst sah den neuen Namen „Tunicin" zu erfinden, widerlegen zu können, und glaube ich, dafs mir diefs gelungen und durch folgende Erfahrungen die Identität der Thier- und Pflanzencellulose bewiesen ist.

Ich benutzte zu meiner Untersuchung hauptsächlich Pyrosomen, meistens Pyrosoma atlanticum, einige Salpen und mehrere Exemplare von Phallusia mammillaris, welch' letztere ich der Güte des Herrn Professor Semper verdanke. Die Pyrosomen hatten nur kurze Zeit in einer conservirenden Flüssigkeit gelegen und waren sehr gut zu einer chemischen Untersuchung geeignet, während die Phallusien, schon längere

Zeit in Spiritus aufbewahrt, weniger zu allen Versuchen verwendbar waren.

Die genannten Tunicaten wurden zuerst einige Tage lang im Papin'schen Topfe gekocht, und zwar geschah diefs mit Wasser, weil ich zugleich eine Untersuchung des löslichen Theils der Mäntel beabsichtigte, aus welchem Grunde ich auf Gewinnung einer wässerigen Lösung Bedacht nehmen mufste. Zuerst kamen einige Exemplare des Pyrosoma atlanticum zur Verwendung. Nach der Behandlung mit Wasser, auf angegebene Weise, bei vermehrtem Atmosphärendruck, zeigten sich schon sämmtliche Mäntel durchscheinender als zuvor. Sie wurden alsdann, um die anorganischen Bestandtheile zu lösen, einer längeren Behandlung mit verdünnter kochender Salzsäure unterworfen. Was den Aschengehalt der Mäntel betrifft, so wechselt die Menge bei den verschiedenen Individuen, wie folgende Versuche zeigen und was hier nebenbei Erwähnung finden mag :

1) Aschenbestimmung bei Pyrosoma atlanticum . . . 11,58 pC.
2) „ „ „ „ . . . 16,18 „
3) „ „ Phallusia mammillaris . . 8,84 „

Die Asche enthielt Calciumsulfat, Natriumsulfat, Spuren von Eisen, Calciumcarbonat und Calciumphosphat.

Nach der Behandlung mit Säure wurden die Mäntel mehrere Tage hindurch mit concentrirter Kalilauge gekocht, zur Entfernung aller stickstoffhaltigen Substanzen, alsdann so lange mit destillirtem Wasser, bis dasselbe auf dem Platinblech verdampft keinen Rückstand hinterliefs, und zuletzt mit Alkohol gewaschen. Nach diesen sämmtlichen Operationen besafsen die Mäntel noch ihre ursprüngliche Form, obgleich sie fast durchsichtig wie Glas geworden, d. h. ohne dafs ihre frühere Dicke merkbar abgenommen. Getrocknet bilden sie eine weifse durchscheinende, an dünnen Stellen mehr oder weniger durchsichtige farblose Masse, aber keineswegs von hornartiger

Consistenz, wie es Berthelot bei Cynthia papillata gefunden, sondern mehr an Zähigkeit und Aussehen dem stärkeren Papier ähnlich. Die Substanz verbrennt auch mit dem Geruch des letzteren oder vielmehr der Pflanzenfaser. Der Gehalt an stickstofffreier Substanz in einem bei 100° getrockneten Thier, das in dieser Gestalt ein Gewicht von 0,0865 Grm. besafs, betrug 0,02053 Grm., also 23,73 pC. Um ein ungefähres Bild von der Zusammensetzung eines lebenden Thieres zu geben, wurde ein Exemplar von der conservirenden Flüssigkeit durch wiederholtes Waschen mit Wasser befreit, so weit abgetrocknet, dafs es eben noch feucht anzufühlen war und gewogen, alsdann, zur annähernden Bestimmung des Wassergehalts im lebenden Zustand, bei 100° getrocknet und von Neuem gewogen. Bringt man dann noch den durchschnittlichen Aschengehalt von 13,88 pC. in Rechnung, so würde das Thier von 1,6755 Grm. Gewicht ungefähr folgende Zusammensetzung haben :

Wasser	1,58900	94,8373 pC.
Thiercellulose	0,02054	1,2200 pC.
Stickstoffhaltige Substanzen .	0,05396	3,2200 pC.
Asche	0,01200	0,7171 pC.
	1,67550	100,0000 pC.

Zur Elementaranalyse wurden mehrere bei 100° getrocknete Mäntel so fein als möglich zertheilt, innig gemischt und zuvor eine Probe zur Aschenbestimmung verbrannt. Sie enthielten von letzterer noch 3,022 pC., obgleich sie lange Zeit mit Salzsäure behandelt worden waren. Bei anderen Partieen gelang die vollständige Entfernung der anorganischen Bestandtheile hingegen sehr leicht, besonders durch Digestion mit verdünnter Salpetersäure.

Die zur Verbrennung angewendete Substanz wog 0,249 Grm. (nach Abzug der Asche) und lieferte 0,4029 Kohlensäure und 0,1425 Wasser.

Daher berechnet sich auf 100 :

C	44,09
H	6,30
O	49,61
	100,00,

woraus jedenfalls die Uebereinstimmung mit der Zusammensetzung der Kohlehydrate ersichtlich ist.

Noch zu erwähnen habe ich, was die Reindarstellung der Thiercellulose betrifft, dafs ich die Digestion mit Kalilauge erst dann unterbrach, nachdem herausgenommene Proben der Substanz keine Reaction auf Stickstoff mehr gaben, und zwar bei dem Glühen mit Natronkalk weder die Entwickelung von Ammoniak, noch durch Schmelzen mit Kalium die Bildung von Cyanid nachzuweisen war. Das Millon'sche Reagens ist zu diesen Versuchen nicht zuverlässig genug, da ich bei verschiedenen Proben, mit welchen dasselbe die charakteristische Färbung der Proteïnkörper nicht hervorrief, die Existenz solcher auf die andere angeführte Weise noch nachwies.

Nach der eben angeführten Methode, durch Kochen mit Wasser, Säure, Kalihydrat u. s. w., stellte ich nun eine gröfsere Menge der Thiercellulose aus Pyrosomen (verschiedener Species) und Phallusien dar, um sie mit der Pflanzencellulose in jeder Richtung vergleichen zu können. Die Phallusia eignet sich wohl, wenn man sie im frischen Zustand erhalten kann, am Besten zur Darstellung der Thiercellulose, da der Mantel leichter als bei den anderen Tunicaten rein abgetrennt werden kann. Die Exemplare, welche mir zur Verfügung standen, erforderten aber eine viel längere Einwirkung der Agentien, bis die stickstoffhaltigen Bestandtheile gelöst waren, als diefs bei den Pyrosomen und Salpen der Fall, was wohl von dem Alter der Thiere abhängen mag.

Die mit Jodsolution befeuchtete und alsdann mit concentrirter Schwefelsäure besprengte Thiercellulose zeigte an

den betreffenden Stellen die violette Farbe, wie die Pflanzenzellmembran; allerdings ist die Reaction nicht an allen Stellen des Mantels mit gleicher Leichtigkeit zu erzielen, was in der verschiedenen Dichtigkeit der Oberfläche seinen Grund zu haben scheint, denn die etwas rauhen Ränder nahmen durchweg die violette Farbe sofort nach der Berührung mit der Säure an. Doch auf diese Reaction lege ich am wenigsten Gewicht, da sie ja auch nicht bei allen Pflanzengeweben, wie einigen Algen, eintritt.

Ein wichtigeres Verhalten der Thiercellulose ist die Löslichkeit in Kupferoxydammoniak, aus welcher Lösung sie wieder, ganz analog der Cellulose, durch Säure als flockiger Niederschlag, dem Thonerdehydrat ähnlich, gefällt wird. Dieser Niederschlag ausgewaschen und getrocknet löst sich beim Kochen mit sehr verdünnter Salzsäure eben so wie die auf gleiche Weise behandelte Pflanzencellulose und zeigt mit Jod und Chlorzink noch die Reaction der letzteren, trotz seiner Unähnlichkeit mit der ursprünglichen Substanz bezüglich des physikalischen Verhaltens.

Zur Ueberführung in Zucker wurde die Thiercellulose ungefähr 48 Stunden lang mit ziemlich verdünnter Schwefelsäure gekocht, die letztere abgegossen und mit Chlorbaryum versetzt. Nachdem sich das Baryumsulfat vollständig zu Boden gesetzt, wurde die Flüssigkeit, um jede Berührung mit Papier zu vermeiden, durch Decantation vom Niederschlag getrennt. Die auf Zucker zu prüfende Flüssigkeit wurde durch Verdampfen concentrirt und ein Theil nach der Trommer'schen Methode tropfenweise in kochende alkalische Kupferoxydlösung gegossen, aber keine Reduction beobachtet, eben so wenig trat solche bei der Probe mit Wismuthoxydhydrat ein. Der Rest der Flüssigkeit verdampft hinterliefs keine organische Verbindung, woraus also ersichtlich, dafs die Ueberführung der Thiercellulose in Zucker nicht eben so leicht

gelingt, als bei der Pflanzencellulose. Nunmehr erhitzte ich eine andere Partie der Substanz mit Schwefelsäure von derselben Verdünnung und zwar in zugeschmolzener Röhre ungefähr 12 Stunden im Wasserbad. Es war nach dieser Zeit schon eine Abnahme der Menge der angewendeten Substanz bemerkbar.

Die saure Flüssigkeit, abgegossen wie sie war, reducirte die alkalische Kupferoxydlösung sehr energisch. Nach dem Ausfällen der Schwefelsäure als Baryumsulfat und Verdampfen hinterliefs die Lösung eine bräunliche kleberige Masse von süfsem Geschmack, die auf dem Platinblech erhitzt mit dem Geruch des verbrannten Zuckers verkohlte. — Um die Umwandlung der ganzen angewandten Menge Substanz in Zucker in kürzerer Zeit zu erreichen, versuchte ich das Erhitzen bei höherer Temperatur mit sehr verdünnter Schwefelsäure in zugeschmolzener Röhre im Paraffinbade. Da aber nach einigen Stunden die Temperatur des Bades ohne Absicht auf 170° gestiegen, so verkohlte der gebildete Zucker und färbte den flüssigen Inhalt der Röhre schwarz. Beim Oeffnen der letzteren machte sich ein intensiver Geruch nach verbranntem Zucker bemerkbar. Die Flüssigkeit wurde mit einer bedeutenden Menge Wasser verdünnt und von der fein zertheilten Kohle abfiltrirt. Auch in diesem sehr verdünnten Zustande gelangen die Zuckerproben noch deutlich. Ich wiederholte den Versuch nicht, weil ich einestheils das Material zu weiteren Versuchen aufsparen mufste, anderntheils weil wohl ohne Zweifel diese Methode des Erhitzens in zugeschmolzener Röhre mit hinreichend verdünnter Schwefelsäure, wenn man vorsichtig die Temperatur steigert, bis sich die Substanz gelöst, zum gewünschten Ziel führt, ohne dafs dabei ein Theil des gebildeten Zuckers verkohlt, welches Verfahren aber keinen Vorzug vor dem oben geschilderten Verfahren Berthelot's verdienen würde, mittelst dessen er den Mantel

der Cynthia papillata vollständig in gährungsfähigen Zucker überführte.

Am Interessantesten ist aber jedenfalls die Uebereinstimmung der Thiercellulose mit der Pflanzencellulose bezüglich ihrer Umwandlung in Pyroxylin durch den Nitrirungsprocefs, was bis jetzt bei allen derartigen Arbeiten experimentell noch nicht durchgeführt wurde.

Zu diesem Zweck brachte ich einige Mäntel der Tunicaten in kalte rauchende Salpetersäure. Nach 10 Minuten wurden sie herausgenommen, mit grofsen Mengen Wasser ausgewaschen und über Schwefelsäure vollständig getrocknet. Sie hatten sämmtlich ihre ursprüngliche Form und die meisten auch ihre anderen physikalischen Eigenschaften bewahrt, nur einige zeigten nicht mehr die frühere Zähigkeit, sondern liefsen sich leicht zerbröckeln, und zwar machte ich diese Beobachtung bei solchen Exemplaren, die noch anorganische Beimengungen enthielten.

Die nitrirte Thiersubstanz verpuffte beim Erhitzen auf dem Platinblech oder durch Anzünden lebhaft, wie Schiefsbaumwolle, zum Theil mit, zum Theil ohne Hinterlassung von Kohle, was von der verschiedenen Dicke der Substanz abhängt, wonach die Dauer der Einwirkung der Salpetersäure zu berechnen ist, um eine völlige Nitrirung zu erzielen. Die Anwendung eines Gemisches von gleichen Theilen concentrirter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure bietet keinen weiteren Vortheil. Vor Allem kommt es, wie auch bei der Pflanzencellulose, darauf an, dafs die zu nitrirende Substanz sowohl von anorganischen, wie stickstoffhaltigen Beimengungen aufs Vollständigste gereinigt ist. Alsdann erhält man ein Nitroproduct von denselben physikalischen Eigenschaften des verwendeten Materials und derselben Explosionsfähigkeit wie das Pyroxylin.

Die nitrirten Tunicatenmäntel lösen sich, und am vollständigsten diejenigen, bei denen der Procefs des Nitrirens in der Wärme vorgenommen, in Aetherweingeist klar auf, welche Lösung auf einem Uhrglas verdunstet eine dünne, durchsichtige, ablösbare Haut, dem Collodion analog, hinterläfst.

Vergleichen wir nun kurz die nach Vorhergehendem constatirten chemischen Eigenschaften und Reactionen der Thiercellulose mit denen der Pflanzencellulose, so haben wir als einzige Verschiedenheit die gröfsere Resistenz der Thiercellulose gegen die Agentien anzuführen, im Uebrigen stimmen folgende wesentliche Eigenschaften und Reactionen derselben mit denjenigen der Pflanzencellulose überein :

1) die procentische Zusammensetzung;

2) die Annahme der violettblauen Farbe durch Jod, nach vorhergegangener Einwirkung von Schwefelsäure;

3) die Löslichkeit in Kupferoxydammoniak und wiederum die Fällbarkeit aus dieser Lösung durch Säuren;

4) die Veränderung dieser aus Kupferoxydammoniaklösung gefällten Thiercellulose nicht nur bezüglich des physikalischen, sondern auch theilweise chemischen Verhaltens (Löslichkeit in verdünnter Salzsäure), mit Beibehaltung des Verhaltens gegen Jod;

5) die Umwandlung in gährungsfähigen Zucker durch längeres Einwirken der Schwefelsäure;

6) die Verwandlung in einen Nitrokörper durch Einwirkung der rauchenden Salpetersäure, welches Product theils der Schiefsbaumwolle, theils der Collodionwolle identisch ist.

Die Summe dieser übereinstimmenden Punkte im chemischen Verhalten bei gleicher elementarer Zusammensetzung beweist unbestreitbar die Identität der Thiercellulose mit der Pflanzencellulose als chemischer Körper.

II. Ueber das Vorkommen chondrigener Substanz in den Tunicaten;

von *Demselben.*

Auf das Vorkommen leimgebender Substanzen bei den niederen Thieren hatte Herr Dr. Hilger die Freundlichkeit, mich beim Beginn meiner Untersuchung über Thiercellulose aufmerksam zu machen.

Derselbe hat das Chondrigen in der Schale und einigen Weichtheilen von Brachiopoden*), besonders in den Schalen und Anhaftungsstielen der Gattung Lingula, später in gröfserer Menge in der Haut der Holothurien**) nachgewiesen und vermuthete daher ein verbreiteteres Vorkommen der Substanz bei anderen Klassen niederer Thiere.

Um in dieser Richtung bei den Tunicaten eine Untersuchung anzustellen, nahm ich bei der Darstellung der Thiercellulose, wie schon erwähnt, darauf Bedacht, eine wässerige Lösung zu erhalten. Zu diesem Zweck wurden die Mäntel der verschiedenen Thiere einige Tage im Papin'schen Topfe ausgekocht. Die so erhaltene wässerige Solution zeigte nach dem Concentriren durch Eindampfen schwache Opalescenz, konnte aber durch weiteres Abdampfen nicht zum Gelatiniren gebracht werden, welche Eigenschaft übrigens eine Chondrin-Lösung durch das Kochen bei hohem Atmosphärendruck einbüfsen kann. Es wurden zur Prüfung auf die Anwesenheit des Chondrins mit der Lösung folgende Versuche angestellt.

Eine Probe mit *Essigsäure* versetzt trübte sich; durch Erwärmen wurde ein flockiger Niederschlag abgeschieden, der in überschüssiger Säure nicht, dagegen in Kaliacetat gelöst wurde. *Basisches* und *neutrales Bleiacetat* reagirten in

*) Journal für praktische Chemie CII, 418.

**) Pflüger's Archiv für Physiologie 1870.

gleicher Weise. Eine voluminöse Fällung entstand in der Solution durch *Alaunlösung,* bei weiterem Zusatz des Fällungsmittels löslich. Dieser Niederschlag giebt mit dem Millon'schen Reagens die charakteristische Färbung der Proteïnkörper. *Tannin*-Lösung verursacht in der Lösung weder Trübung noch Fällung.

Um diesen Körper zum Zweck einer Elementaranalyse zu isoliren, schien mir die Ausfällung der Gesammtlösung durch Alaunsolution geeignet, da diese bei der Vorprobe die bedeutendste Fällung erzeugt hatte. Allein der so entstandene Niederschlag enthielt über 21 pC. Asche (Calciumsulfat und Alaun) und war daher ungeeignet zu einer Verbrennung, denn verschiedene Bestimmungen des Stickstoffs, die mit der Substanz vorgenommen, differirten so bedeutend, dafs ich die Ursache hiervon nur dem grofsen Aschengehalt zuschreiben kann. Den durch Alaun erhaltenen Niederschlag durch Digestion mit verdünnter Säure von den anorganischen Salzen zu reinigen gelingt nicht, da auf diese Weise zu viel von der organischen Substanz in Lösung geht, so dafs von dem ohnehin kostspieligen Material wenig übrig bleiben würde.

Darauf versuchte ich eine Stickstoffbestimmung in dem durch Verdampfen der wässerigen Lösung erhaltenen Rückstand. Derselbe enthielt nach längerem Digeriren mit verdünnter Salzsäure und Auswaschen mit Wasser und Alkohol, wobei viel von der organischen Substanz verloren ging, noch 18,4 pC. Asche. Zur Stickstoffbestimmung wurden 0,04391 Grm. (nach Abzug der Asche) mit Natronkalk geglüht, welche 0,105 $(NH_4)_2PtCl_6$ lieferten; also berechnet sich Stickstoff auf 14,99 pC., was dem Stickstoffgehalt im Chondrin nahe kommt.

Derselbe beträgt:

Nach Scherer	. .	14,9 pC.
„ Mulder	. .	14,5 „
„ Vogel	. . .	15,5 „

Um die Substanz möglichst frei von Asche zu erhalten, schlug ich nunmehr folgenden Weg ein. Eine Anzahl Pyrosomen wurden zwei Tage lang mit sehr verdünnter Kalilauge gekocht, die letztere nach dem Erkalten filtrirt und vorsichtig mit verdünnter Salzsäure bis zum geringen Vorwalten derselben versetzt. Hierdurch schied sich ein flockiger Niederschlag ab, der durch fortgesetzte Decantation durch verdünnte Säure, Wasser und Alkohol gereinigt wurde. Er hatte nach dem Trocknen dasselbe Aussehen wie die durch Alaunlösung gefällte und die durch Eindampfen der wässerigen Lösung erhaltene Substanz, er bildete auf der Glasschale, in der er getrocknet, einen braunen, in dünnen durchsichtigen Blättchen ablösbaren Ueberzug, in kaltem Wasser nicht, in kochendem schwer löslich. Letztere Lösung gab die charakteristische Reaction für Chondrin. Der Aschengehalt betrug 4,5 pC.

Zwei Bestimmungen des Stickstoffs hatten folgendes Resultat :

1) 0,0204 Grm. aschenfreie Substanz gaben bei der Verbrennung mit Natronkalk $(NH_4)_2PtCl_6$ 0,0474.

2) 0,0135 Grm. aschenfreie Substanz gaben bei der Verbrennung mit Natronkalk $(NH_4)_2PtCl_6$ 0,0325.

Daraus berechnet sich für 100 Theile :

	1.	2.
Stickstoff	14,07	14,88.

Dieser Gehalt an Stickstoff entspricht demjenigen des Chondrins, sowie auch die oben angeführten charakteristischen Reactionen der wässerigen Lösung die Anwesenheit des Chondrigens im Mantel der Tunicaten aufser Zweifel stellten.

Ein neuer Beleg für das Vorkommen leimgebender Substanzen bei den Avertebraten ist die interessante Entdeckung Hoppe-Seyler's*), der bei einigen Cephalopoden, im

*) Medic.-chem. Untersuchungen von Demselben IV, 586, 1871.

Fleische von Octopus und Sepiola, sogar *Glutin* gefunden, das leicht durch Auskochen mit Wasser chondrinfrei und gut gelatinirend zu erhalten ist.

Eine vollständige Elementaranalyse des aus den Tunicaten gewonnenen Chondrins war aus Mangel an Material unmöglich. Obgleich vorliegende Resultate zur Genüge den Stickstoff enthaltenden Körper der Tunicaten als Chondrigen charakterisiren, so ist dennoch beabsichtigt, sobald mehr Material zur Verfügung steht, nicht nur eine vollständige Elementaranalyse auszuführen, sondern auch noch weitere Versuche, besonders die Ueberführung des Chondrins in Chondroglycose, mit genanntem Proteïnkörper vorzunehmen, worüber später Mittheilung erfolgen wird.

Am Schlusse fühle ich mich verpflichtet, Herrn Dr. Hilger, in dessen Laboratorium ich meine Versuche ausgeführt und der mich dabei durch freundliche Rathschläge bereitwilligst unterstützte, meinen besten Dank auszusprechen.

III. Neues Vorkommen des Inosits im Pflanzenreiche und Ueberführung desselben in Paramilchsäure;

von Dr. *Hilger.*

Der Inosit wurde zuerst von Scherer entdeckt im Herzmuskel, später von Müller und Cloëtta in Lunge, Leber, Milz, Nieren, Gehirn, im Harne bei Diabetes und von Limpricht im Pferdefleisch gefunden. Vohl war der Erste, welcher auf die Verbreitung dieses Stoffes im Pflanzenreiche hinwies und die Gegenwart von Inosit in der Familie der Leguminosen bestätigte. Marme und Gintl wiesen später

durch ihre Arbeiten nach, dafs auch in anderen Pflanzenfamilien und sogar Pilzen der Inosit auftrete, wie in Pisum, Lathyrus, Robinia, Brassica, Digitalis (Kraut), Taraxacum, Kartoffelsprossen, Spargelpflanze, Fraxinus, Lactarius und Clavaria. Schon seit einiger Zeit mit Untersuchung von Traubensaft und Weinen beschäftigt*), standen mir gröfsere Mengen frisch ausgepreſsten Traubensaftes zu Gebote, welche ich benutzte, um die Frage zu entscheiden, ob Inosit als Bestandtheil des Traubensaftes anzusehen sei, da bereits Lindenborn im Universitätslaboratorium zu Würzburg im Jahre 1867 die Gegenwart von Inosit im Weine bestätigte.

Es wurde Traubensaft von verschiedenen Traubensorten, wie Riesling, Oesterreicher, Junker, Gutedel u. s. w. angewendet und folgende Methode zur Abscheidung gewählt.

Der bis zur Hälfte concentrirte Saft wurde mit Baryumhydroxyd neutralisirt zu theilweiser Abscheidung der Säuren, das Filtrat wurde mit neutralem Bleiacetat ausgefällt und hierauf im Wasserbade zur Trockne verdampft, nachdem zuvor der Bleiüberschufs mit Schwefelwasserstoff entfernt war. Der trockene Rückstand zu wiederholten Malen mit absolutem Alkohol ausgekocht, wurde in heifsem Wasser gelöst, mit *basischem Bleiacetat* gefällt und der erhaltene Bleiniederschlag, in Wasser vertheilt, mit Schwefelwasserstoff zerlegt.

Die hieraus resultirte wässerige Lösung, fast frei von färbenden Substanzen, wurde concentrirt und mit einer Mischung von 10 Theilen Alkohol und 1 Theil Aether so lange versetzt, bis eine Ausscheidung erfolgte. Nach 5 bis 6tägigem Stehen bei niederer Temperatur (am besten in Eis oder Eiswasser) schieden sich nur schwach gefärbte krystallinische Massen aus, welche die bekannte Scherer'sche

*) Jahresbericht des agricultur-chemischen Laboratoriums zu Würzburg, 1869.

Inositprobe (Salpetersäure und Chlorcalcium bei Anwendung von Wärme) gaben. Schon die eigenthümliche Ausscheidung der krystallinischen Masse, in blumenkohlartig gruppirter Form, liefs die Gegenwart von Inosit erkennen. Die so erhaltenen Ausscheidungen lieferten nach wiederholtem Auflösen und abermaligem Fällen mit oben genannter Mischung farblose Krystalle von Inosit, frei von anorganischer Substanz.

Interessant dürfte die Beobachtung sein, dafs jene Traubensäfte mit mehr freier Säure (Riesling, auch einige Oestreicherproben) verhältnifsmäfsig mehr Inosit lieferten, als die zuckerreichen Säfte; auch sei hier noch bemerkt, dafs in einem Liter Saft Inosit mit Sicherheit nachzuweisen ist.

Da hiermit Inosit als normaler Bestandtheil des Saftes der Weintraube festgestellt ist, so dürfte sehr wahrscheinlich auch in den Früchten der Familie der Pomaceen, Amygdaleen und Rosaceen diese Zuckerart zu finden sein. Von Interesse dürfte aufserdem sein, ob in den übrigen Theilen von Vitis vinifera, Blätter, Zweigen u. s. w. Inosit auftritt, was im Laufe des nächsten Sommers berücksichtigt werden soll.

Durch diese verschiedenartigen Proben der Nachweisung von Inosit sammelte sich einigermafsen Material an, was mich veranlafste, Studien über die Zerlegung des Inosits durch die Einwirkung von Fermenten anzustellen.

Vohl hat bereits nachgewiesen, dafs Inosit mit faulendem Käse in Berührung gebracht sehr bald Milchsäure und Buttersäure liefert. Ob die hier auftretende Milchsäure die gewöhnliche oder Paramilchsäure sei, darüber liegen noch keine Angaben vor, weshalb dieser Gegenstand mir der Beachtung werth schien, zudem die Milchsäure normaler Bestandtheil des Muskelgewebes ist, und schon die Vermuthung wiederholt ausgesprochen wurde, Milchsäure entstehe aus dem Inosit durch die Muskelthätigkeit.

Zur Entscheidung dieser Frage wurde eine Versuchsreihe

in der Weise in Angriff genommen, dafs mäfsig concentrirte Lösungen von Inosit bei einer Temperatur von 20 bis 26° C. mit faulendem Käse, seiner Fettsubstanz beraubt, 8 bis 14 Tage in Berührung blieben. Sehr bald zeigte sich der intensive Geruch der Buttersäure, welche auch in der Flüssigkeit nach vorgenommener Destillation in dem Destillate neben *Propionsäure* nachgewiesen wurde, mit Zuhülfenahme der Aequivalentbestimmungen der Barytverbindungen. Die Isolirung der Milchsäure geschah nach bekannten Methoden, welche hier wohl nicht der speciellen Erwähnung bedürfen. Die charakteristischen mikroscopischen Krystallformen des Zinklactats und Calciumlactats bewiesen zunächst die Gegenwart von Milchsäure, welche hierauf in reinem Zustande in gröfseren Mengen hergestellt wurde.

Die Arbeiten von Liebig, Engelhardt und Strecker haben schon längst die Unterschiede der a und b Milchsäure festgestellt durch die Löslichkeitsverhältnisse und Krystallwassermengen der einzelnen Salze. Die Zink-, Calcium- und Kupferverbindung stellte ich zunächst in krystallisirtem Zustande her zum Studium der genannten Verhältnisse und erhielt nachstehende Resultate:

Zinklactat. — Die Löslichkeitsverhältnisse ergaben im Durchschnitt auf 1 Theil Substanz 5,8 Theile Wasser.

1. 0,226 Grm. trockene Krystalle lieferten 0,026 H_2O = 11,5 pC.
2. 0,314 Grm. trockene Substanz lieferten 0,040 H_2O = 12,8 pC.

Calciumlactat. — Ein Theil Substanz erforderte durchschnittlich 12,2 Theile Wasser.

0,561 Grm. Substanz gaben 0,136 H_2O = 24,2 pC.

Kupferlactat. — Schon die geringe Krystallisationsfähigkeit der Salzlösungen und das Auftreten in krystallinischen warzenförmigen Massen liefsen die Paramilchsäure vermuthen.

1. 0,371 Grm. Substanz gaben 0,062 H_2O = 16,7 pC.
2. 0,415 Grm. Substanz gaben 0,074 H_2O = 17,8 pC.

Vergleicht man den hier gefundenen Procentgehalt an Krystallwasser mit dem von oben genannten Forschern festgestellten Gehalte bei den betreffenden Paralactaten, nämlich

24,8 pC. bei dem Kalk-, 12,9 pC. bei dem Zink- und 18,82 pC. bei dem Kupfersalze, so ist wohl aufser Zweifel gestellt, dafs die *Paramilchsäure* als Product der Zersetzung des Inosits bei Einwirkung des genannten Fermentes zu betrachten ist und wir haben für die untersuchten Salze die Formeln aufzustellen :

$(C_3H_5O_3)_2Zn + 2H_2O$ = Zinkparalactat.
$(C_3H_5O_3)_2Ca + 4H_2O$ = Calciumparalactat.
$(C_3H_5O_3)_2Cu + 3H_2O$ = Kupferparalactat.

Die Paramilchsäure, welche auch als Aethylenmilchsäure zu betrachten ist zum Unterschiede von der gewöhnlichen Aethylidenmilchsäure, liefert in Folge dessen bei der Oxydation Malonsäure, während die gewöhnliche Milchsäure hierbei in Ameisensäure und Essigsäure zerfällt.

$$\text{I.}\quad \begin{cases} CO.HO \\ CH_2 \\ CH_2.HO \end{cases} + 2O = \begin{cases} CO.HO \\ CH_2 \\ CO.HO \end{cases} + H_2O.$$

$$\text{II.}\quad \begin{cases} CO.HO \\ CH.HO \\ CH_3 \end{cases} + O = \begin{cases} CO.HO \\ H \end{cases} + \begin{cases} CO.HO \\ CH_3. \end{cases}$$

Diese Umwandlungsproducte berücksichtigend, versuchte ich noch, da noch Material zu Gebote stand, durch Einwirkung von Kaliumbichromat und Schwefelsäurehydrat auf die reine Säure Malonsäure herzustellen. Mit Anwendung der hierbei nöthigen Vorsichtsmafsregeln gelang es, die krystallinisch-blätterigen Ausscheidungen der Malonsäure zu erhalten, welche zunächst in das saure Ammoniaksalz übergeführt wurden, um hieraus das Silbermalonat herzustellen zum Zwecke der Aequivalentbestimmung. Das Silbersalz zeigte 67,89 pC. Silber, was mit der Formel : $C_3H_2Ag_2O_4$ übereinstimmen würde, da die Rechnung 67,92 pC. Ag giebt. Auch dieser Versuch bestätigt abermals das bereits Ausgesprochene.

IV. Ueber die Verbreitung von Paralbumin in den serösen Transsudaten;

von *Demselben.*

Das Paralbumin, jene Modification des Serumalbumins, ausgezeichnet durch die Löslichkeit des Alkoholniederschlages in Wasser und die unvollständige Coagulation bei Zusatz kleiner Mengen von Essigsäure, wurde bisher nur als Bestandtheil hydropischer Ovarial-Cysten nachgewiesen. Zweimal hatte ich Gelegenheit, *Ascites*-Flüssigkeit zu untersuchen und beobachtete in beiden Fällen die Gegenwart von Paralbumin, und zwar so, dafs kein Serumalbumin vorhanden und statt dessen nur Paralbumin in grofsen Mengen abzuscheiden war. Die übrigen Bestandtheile der Ascitesflüssigkeiten boten Nichts gerade der Erwähnung werth, weshalb ich nur auf das Vorkommen von Paralbumin hier aufmerksam machen möchte.

Würzburg, im September 1871.

Ueber die künstliche Bildung des Dulcits;

von *G. Bouchardat* *).

Man kennt die Beziehungen zwischen den zuckerartigen Stoffen, welche bei Einwirkung verdünnter Säuren auf Rohrzucker entstehen, und dem Mannit, einem sechsatomigen Alkohol; alle diese verschiedenen Körper geben bei der Oxydation die gleichen Producte und namentlich liefern alle

*) Comptes rendus LXXIII, 199. Im Laboratorium von Berthelot ausgeführt.

Zuckersäure. In den letzten Jahren hat Linnemann diese Beziehungen endgültig festgestellt, indem er den Mannit aus invertirtem Rohrzucker durch directe Vereinigung mit Wasserstoff darstellte, welche Reaction ich bestätigt habe :

$$C_6H_{12}O_6 + H_2 = C_6H_{14}O_6.$$

Aehnliche Beziehungen scheinen zwischen dem invertirten Milchzucker, der Lactose, und einem anderen sechsatomigen Alkohol zu bestehen, welcher wie die Lactose bei der Oxydation Schleimsäure liefert, nämlich dem Dulcit oder einem Isomeren des Dulcits. Diese Beziehungen sind zuerst von Berthelot*) hervorgehoben worden, gelegentlich der Entwickelung seiner Auffassung der verschiedenen Zuckerarten als mehratomiger Alkohole; sie werden durch meine Untersuchung bewahrheitet. Mein Verfahren war folgendes :

Invertirter Milchzucker wurde in wässeriger Lösung während 3 oder 4 Tagen mit $2^1/_2$ procentigem Natriumamalgam behandelt, indem man das Amalgam in kleinen Portionen zufügte und die Flüssigkeit von Zeit zu Zeit mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirte; nach Beendigung der Reaction wird genau mit Schwefelsäure neutralisirt; der gröfste Theil des schwefelsauren Natrons wird durch Krystallisation entfernt, der Rest, indem man der Flüssigkeit ihr doppeltes Volumen starken Alkohols zufügt. Man filtrirt und dampft zur Syrupdicke ein. (Man kann den Ueberschufs von Lactose durch Gährung entfernen, indem man ausgewaschene Bierhefe zusetzt; doch ist dieses Verfahren weniger vortheilhaft.) Nach längerer oder kürzerer Zeit setzen sich kleine Krystallwarzen ab, welche man zur Entfernung der anhaftenden Mutterlauge auf Lagen von Filtrirpapier ausbreitet; die Mutterlauge scheidet beim Stehen eine

*) Chimie organique fondée sur la Synthèse II, 165, 207 ff.

weitere Menge von Krystallen ab. Hat man die Substanz einmal abgeschieden, so läfst sie sich leicht durch Umkrystallisiren aus Wasser reinigen.

Dieser Körper bildet kleine Krystalle, welche zwischen den Zähnen knirschen, kaum süfs schmecken und mit Bierhefe nicht in Gährung übergehen; er schmilzt bei 187° (corrigirt). Der Schmelzpunkt des reinen Dulcits unter den nämlichen Bedingungen ist 188,5°.

Er ist sehr wenig löslich in starkem Alkohol, wenig auch in kaltem Wasser; Wasser von + 21° löste davon 4,1 pC. (Mittel aus drei Bestimmungen), während der reine Dulcit sich zu 3,6 bis 3,7 pC. auflöst. Dieser Unterschied von $^1/_7$ rührt wahrscheinlich von einer geringen Verunreinigung des Körpers her.

Die Lösung wirkt nicht merklich auf das polarisirte Licht. Eine kalt gesättigte Lösung hat bei einer Flüssigkeitssäule von 200 MM. eine Ablenkung nicht erkennen lassen.

Der Körper bräunt sich nicht beim Kochen mit Kalilauge und reducirt nicht die kalische Kupferlösung; beim Behandeln mit Salpetersäure, welche mit ihrem 4fachen Volumen Wasser verdünnt war, gab er krystallisirte Schleimsäure.

Nach der Elementaranalyse hat er die gleiche procentische Zusammensetzung wie Dulcit und Mannit :

	1.	2.	Berechnet
C	39,10	39,3	39,5
H	7,85	7,9	7,7

Der Körper scheint daher mit dem Dulcit identisch zu sein, einem Naturproduct, welches zuerst aus der Manna von Madagascar gewonnen und später in dem Safte von Evonymus europaeus und Melampyrum nemorosum aufgefunden wurde.

Ueber das krystallisirte Aconitin;

von *Duquesnel**).

Krystallisirtes Aconitin nenne ich das krystallisirbare Alkaloïd, welches den wirksamen Bestandtheil von Aconitum Napellus ausmacht, um es zu unterscheiden von den bisher mit dem Namen *Aconitin* bezeichneten Stoffen von verschiedenem Ursprung, bei welchen Wirksamkeit und folglich therapeutischer Werth mit der Abstammung wechseln.

Zur Darstellung dieses Alkaloïds wird die zweckmäfsig ausgesuchte und gepulverte Aconitwurzel unter Zusatz von $^1/_{100}$ Weinsäure mit sehr starkem Alkohol ausgezogen.

Aus den alkoholischen Flüssigkeiten wird durch Destillation unter Abschlufs der Luft und bei einer 60° nicht übersteigenden Temperatur aller Alkohol entfernt; den Rückstand nimmt man in Wasser auf, wobei die fettigen und harzigen Stoffe, welche der Alkohol aufgelöst hatte, zurückbleiben.

Die wässerige Lösung enthält alles Aconitin als saures weinsaures Salz; sie wird zur Entfernung der Farbstoffe mit Aether ausgeschüttelt; man setzt nun doppelt-kohlensaures Alkali zu, so lange noch Aufbrausen stattfindet; das Alkaloïd wird dadurch freigemacht und durch erneute Behandlung mit Aether der alkalischen Flüssigkeit entzogen. Beim Verdunsten der mit Petroleumäther versetzten ätherischen Lösung krystallisirt es aus.

Das krystallisirte Aconitin bildet farblose, rhombische, oder durch Abstumpfung der spitzen Winkel sechsseitige Tafeln.

---

*) Compt. rend. LXXIII, 207.

Es ist ein Alkaloïd von der Formel

$C_{27}H_{40}NO_{10}$ *),

welcher folgende procentische Zusammensetzung entspricht:

Kohlenstoff	60,21
Wasserstoff	7,44
Stickstoff	2,61
Sauerstoff	29,74.

Beim Erhitzen bis 100° mit oder ohne Wasser erleiden das Aconitin und seine Salze mit Mineralsäuren keine Veränderung.

Wird der aconitinhaltende Pflanzenauszug in Berührung mit Luft auf 100° erhitzt, so verschwindet die Basis zum Theil, manchmal gänzlich in sehr kurzer Zeit.

Seiner chemischen Constitution nach scheint das Aconitin der im Pflanzenreich so verbreiteten Gruppe der Glucoside nahe zu stehen. Aus der Eigenschaft dieser Körper unter dem Einfluſs gewisser Agentien, meist eigenthümlicher Fermente, in Glucose oder ein Isomeres und andere nach der Natur des Glucosids verschiedene Stoffe sich zu spalten, lieſsen sich wohl die freiwilligen Veränderungen erklären, durch welche gewisse pharmaceutische Aconitpräparate unter unbekannten Umständen ihre Eigenschaften ganz oder theilweise einbüſsen.

Das krystallisirte Aconitin ist fast unlöslich in Wasser, selbst beim Sieden. Setzt man dem Wasser, in welchem es suspendirt ist, einen Tropfen Säure zu, so löst es sich fast augenblicklich bei gewöhnlicher Temperatur.

Es ist auch über 100° nicht flüchtig; von 130° an zersetzt es sich, wie es scheint, unter theilweiser Verflüchtigung.

Aus einer Salzlösung durch ein Alkali gefällt ist es amorph, pulverig, weifs und sehr leicht. In diesem Zustand

*) Soll wahrscheinlich heifsen $C_{27}H_{39}NO_{10}$ oder $C_{27}H_{41}NO_{10}$, was sich nicht entscheiden läfst. *D. R.*

enthält es Hydratwasser, welches es bei 100° verliert, ohne sein Ansehen zu verändern.

Das Aconitin ist löslich in Alkohol, Aether, Benzol und besonders in Chloroform; unlöslich in Glycerin und leichten wie schweren Oelen des Petroleums.

Es lenkt die Polarisationsebene nach links ab.

Seine Reaction ist schwach alkalisch. Es verbindet sich mit den Säuren und bildet mit den meisten leicht krystallisirende Salze, namentlich ist das salpetersaure Salz mit Leichtigkeit in grofsen Krystallen zu erhalten. Bei Gegenwart überschüssiger Kohlensäure löst es sich leicht in Wasser auf, scheidet sich aber nach und nach wieder krystallinisch ab, wenn die Kohlensäure freiwillig aus der Flüssigkeit abdunstet.

Phosphorsäure, Gerbsäure, die Lösung von Jod in Jodkalium und Kaliumquecksilberjodid sind die empfindlichsten Reagentien auf Aconitin; um es jedoch sicher zu erkennen und seine Gegenwart zweifellos nachzuweisen, mufs man physiologische Versuche zu Hülfe nehmen.

Die kleinste Menge dieses Alkaloïds oder eines seiner Salze oder auch eines pharmaceutischen Aconitpräparates, welches wirksam ist, d. h. Aconitin enthält, verursacht auf der Zunge ein sehr charakteristisches Gefühl von Jucken und Prickeln, ähnlich demjenigen, welches die Pyrethrumwurzel bewirkt.

Das krystallisirte Aconitin ist eines der wirksamsten Gifte des Pflanzenreichs. Um es in einem Vergiftungsfall aufzusuchen, mufs man zuerst die Dialyse anwenden und darauf das Verfahren von Stas, indem man beim Ausziehen desselben aus dem Untersuchungsmaterial auf alle die Vorsichtsmafsregeln achtet, welche ein Körper verlangt, der so leicht veränderlich ist und in so geringen Dosen schon von tödtlicher Wirkung sein kann.

Ueber die physiologische Wirkung des krystallisirten Aconitins haben Gréhant und Duquesnel *) in Cl. Bernard's physiologischem Laboratorium einige Versuche angestellt. Diese Versuche ergaben, dafs das krystallisirte Aconitin eines der heftigsten Gifte ist und in seiner Wirkung einige Aehnlichkeit hat mit Curarin, indem es auf die peripherischen Endungen einwirkend die motorische Fähigkeit der Nerven vernichtet. Einem Frosch wurde $^1/_{90}$ Milligramm Aconitin subcutan eingespritzt: nach 30 Minuten zeigte sich der blofsgelegte Nervus sciaticus vollkommen gelähmt, während die Schenkelmuskeln durch den Inductionsstrom gereizt sich noch contrahirten.

Das Aconitin äufsert diese Wirkung sowohl wenn es sich durch den Blutkreislauf im Körper verbreitet, als wenn seine Lösung local mit einem blofsgelegten Nerven in Berührung gebracht wird.

Bei stärkeren Gaben ist die Wirkung etwas verschieden; sie äufsert sich dann direct auf das Herz, dessen Thätigkeit vollkommen sistirt wird — bei einem Frosch hörte die Blutbewegung nach Einspritzung von 1 Milligramm Aconitin nach 3 Minuten vollständig auf — während die motorischen Nerven ihre Reizbarkeit noch lange behalten, da nach Unterbrechung des Blutkreislaufs das Gift im Körper nur mehr durch Imbibition verbreitet werden kann.

*) Compt. rend. LXXIII, 209.

Berichtigung.

Bd. CLIX, Seite 367, Zeile 6 von unten statt „Monobrombenzoë- und" lies „Monobrombenzol und".

Register

über

Band CLVII, CLVIII, CLIX und CLX (der neuen Reihe Band LXXXI, LXXXII, LXXXIII und LXXXIV) und Supplementband VIII, Heft 2

oder

Jahrgang 1871 der Annalen.

Sachregister.

A.

Acetosaliretin, untersucht von Schützenberger CLX, 98.

Aceton : Umwandlung desselben in Milchsäure, von Linnemann und v. Zotta CLIX, 247.

Acetone vgl. Ketone.

Acetylverbindungen : Acetylderivate der Kohlehydrate, untersucht von Schützenberger CLX, 74.

Aconitin : über das krystallisirte Aconitin, von Duquesnel CLX, 341; über die physiologische Wirkung desselben, von Gréhant und Duquesnel CLX, 344.

Acridin, Basis aus rohem Anthracen untersucht von Graebe und Caro CLVIII, 265; Krystallform 267; Salze 269; Hyperjodide 273; Verbindungen mit Aethyljodür 274; Nitroderivate 275.

Acroleïnammoniak : über die Zersetzung desselben durch trockene Destillation, von Claus CLVIII, 222.

Aethylverbindungen : über Reindarstellung, Siedepunkt und spec. Gewicht einiger, von Linnemann CLX, 201; -jodür 201; -benzoësäther 207; -essigäther 208; -propionsäureäther 209; -buttersäureäther 210; -alkohol 211; -bromür 212; -chlorür 213.

Aethyl-α-Chlorphenolsulfosäure, untersucht von Petersen und Baehr-Predari CLVII, 147.

Aethylcyanür : über Darstellung desselben, von Rossi CLIX, 79.

Aethylenjodpropionsäure : über die Producte der Zersetzung derselben beim Kochen mit Kalkmilch, von Heintz CLVII, 295.
Aethylenmilchsäure, vgl. Milchsäure.
Aethylidenchlorpropionsäure : über die Producte der Zersetzung derselben beim Kochen mit Kalkmilch, von Heintz CLVII, 295.
Aethyljodür : Zersetzung durch alkoholisches Kali, untersucht von Lieben und Rossi CLVIII, 166; über die Trennung desselben von Propyl- und Butyljodür durch fractionirte Destillation, von Linnemann CLX, 238.
Aethylmethylketon, untersucht von Grimm CLVII, 258.
Aldehyd : über die Umwandlung des Chlorals zu Aldehyd, von Personne CLVII, 113; über die Einwirkung von Chlor auf dasselbe, von Krämer und Pinner CLVIII, 37.
Aldehyde : Verbindungen einiger Aldehyde mit Amiden, untersucht von Medicus CLVII, 44.
Alizarin : über künstliches Alizarin, von Perkin CLVIII, 315; Absorptionsspectrum desselben 319; nach Böttger und Petersen CLX, 159.
Alizarin : Bildung aus Dinitroanthrachinon, beobachtet von Böttger und Petersen CLX, 148; aus Diamidoanthrachinon 150; aus Azoanthrachinon 158.
Alizarinsulfosäure : Verhalten gegen Kalihydrat, untersucht von Graebe und Liebermann CLX, 144.
Alkalien : über die Bestimmung derselben in Silicaten durch Aufschliefsung mit kohlensaurem Kalk und Salmiak, von Smith CLIX, 82.
Alkaloïde : über die Einwirkung der Schwefelsäure auf natürliche Alkaloïde, von Armstrong CLIX, 387.
Alkohol : über Darstellung von absolutem, von Erlenmeyer CLX, 249; über die Einwirkung von Salzen auf Alkohol, von Kraut CLVII, 323; Verbindung mit Platinchlorid, beobachtet von Schützenberger Suppl. VIII, 253.
Alkohole : über einige Verbindungen des Chlorals mit Alkoholen, von Jacobsen CLVII, 243; über die Constitution der normalen Alkohole, von Lieben und Rossi CLVIII, 179.
Allansäure ($C_4H_5N_5O_5$), aus Allantoïn durch Salpetersäure erhalten, untersucht von Mulder CLIX, 353.
Allantoïn : über Allantoïn und davon abgeleitete Körper, von Mulder CLIX, 349.
Allantoïnkalium, untersucht von Mulder CLIX, 362.
Allylalkohol : über den Siedepunkt und das specifische Volum des Allylalkohols, von Tollens CLVIII, 104; spec. Gewicht 106; Bildung aus Dichlorhydrin, von Hübner und Müller CLIX, 174; Umwandlung in Dichlorhydrin 181; Ueberführung desselben in Propylalkohol, von Tollens CLIX, 92; über die Oxydation desselben, von Rinne und Tollens CLIX, 110; zur Lagerungsformel desselben, von Linnemann CLX, 251.
Allylcyanür : über das Allylcyanür oder Crotonitril, von Rinne und Tollens CLIX, 105.
Allylendibromid, durch alkoholisches Kali in Propargyläther übergeführt, von Liebermann und Kretschmer CLVIII, 235.
Allyltribromür : Darstellung und völlige Reinigung desselben, von Hübner und Müller CLIX, 177.
Allylverbindungen : zur Constitution derselben, von Geromont CLVIII, 369; über Glycerin- und Allylverbindungen und ihre gegenseitigen Beziehungen, von Hübner und Müller CLIX, 168.
Ameisensäure : Umwandlung in Methylalkohol, von Lieben und Rossi CLVIII, 107; über die Umwandlung derselben in Methylaldehyd, von Mulder CLIX, 366.

Ameisensäureäther : Bildung bei Zersetzung von Cyan durch alkoholische Salzsäure, von Volhard CLVIII, 121.
Ameisensaurer Kalk, Producte der trockenen Destillation desselben, untersucht von Lieben und Rossi CLVIII, 109.
Ameisensaures Zink, über die Einwirkung desselben auf Weingeist, von Kraut CLVII, 326.
Amethensäure, untersucht von Schneider CLVII, 213.
Amide : Verbindungen einiger Aldehyde mit Amiden, untersucht Medicus CLVII, 44; über einige Verbindungen des Chlorals mit Amiden, von Jacobsen CLVII, 243.
Amidobenzoësäure aus Nitrophtalsäure, erhalten von Faust CLX, 61.
Amidodiimidoresorcin, untersucht von Schreder CLVIII 281.
Aminbasen : über die Zersetzung der salpetrigsauren Aminbasen durch Hitze, von Linnemann CLX, 251.
Ammoniak : über einen Apparat zur Condensation von Ammoniak bei Vorlesungen, von Müller CLVII, 348.
Ammoniakbasen : volumetrische Bestimmung des typischen Wasserstoffs in denselben, von Schiff CLIX, 158.
Amylätherschwefelsaurer Baryt : über die verschiedene Löslichkeit des aus activem und des aus inactivem erhaltenen, von Erlenmeyer und Hell CLX, 276, 292.
Amylaldehyd : Polarisationsvermögen, bestimmt von Erlenmeyer und Hell CLX, 289.
Amylalkohol, normaler, untersucht von Lieben und Rossi CLIX, 71; Gährungsamylalkohol, untersucht von Erlenmeyer und Hell CLX, 275; Scheidung in optisch activen und nicht activen 275; Siedepunkt, spec. Gewicht, Ausdehnung, Polarisationsvermögen und Verhalten bei der Oxydation des inactiven 277, des activen 283, 292; Zerstörung des Polarisationsvermögens 302; vgl. auch Isoamylalkohol.
Amylbromür, normales, untersucht von Lieben und Rossi CLIX, 73.
Amylchlorür, normales, untersucht von Lieben und Rossi CLIX, 72.
Amyljodür, normales, untersucht von Lieben und Rossi CLIX, 73.
Amylum vgl. Stärkemehl.
Analyse : Notizen zur organischen Analyse, von Schiff CLIX, 158.
Anthracen : über einige Derivate des Anthracens, von Perkin CLVIII, 319, über Derivate desselben, von Graebe und Liebermann CLX, 121.
Anthracencarbonsäure, untersucht von Graebe und Liebermann CLX, 121.
Anthrachinon, untersucht von Graebe und Liebermann CLX, 125; über einige Stickstoffverbindungen desselben, von Böttger und Petersen CLX, 145.
Anthrachinonsulfosäuren, untersucht von Graebe und Liebermann CLX, 130; -monosulfosäure 132; -bisulfosäure 134.
Anthraflavinsäure vgl. Oxyanthrachinon.
Anthrahydrochinon, untersucht von Graebe und Liebermann CLX, 126.
Anthranilsäure vgl. Metaamidobenzoësäure.
Apocodeïn, untersucht von Matthiessen und Burnside CLVIII, 131.
Apomorphin : Reactionen desselben verglichen mit denen des Apocodeïns, von Matthiessen und Burnside CLVIII, 133.
Arabin vgl. Gummi arabicum.
Aromatische Verbindungen : über eine neue Reihe aromatischer Kohlenwasserstoffe, von Zincke CLIX, 367.
Arsenchlorür : Bildung aus Arsensäure durch salzsaures Gas, von Mayrhofer CLVIII, 330.
Arsensäure : über das Verhalten

derselben gegen Salzsäure, von Mayrhofer CLVIII, 326.
Aschenanalyse : Asche eines Himalayathees, analysirt von Zöller CLVIII, 184; Asche des Wasserextractes und des Rückstandes für sich 188.
Asparagin, über die Darstellung desselben aus Asparaginsäure und über die Einwirkung von Salzsäure bei hoher Temperatur, von Schaal CLVII, 24.
Asparaginsäure : über einige aus derselben entstehende Producte, von Schaal CLVII, 24; durch Zersetzung der Proteïnstoffe mit Brom und Wasser erhalten, von Hlasiwetz und Habermann CLIX, 325.
Atome : über die Gröfse derselben, von Thomson CLVII, 54.
Atomanalogie : über das Wesen derselben, von Mendelejeff Suppl. VIII, 165.
Atomgewichte : über die Abhängigkeit der chemischen und physikalischen Eigenschaften von den Atomgewichten, von Mendelejeff Suppl. VIII, 133; über die Bestimmung derselben bei wenig erforschten Elementen mittelst des periodischen Gesetzes, von Mendelejeff Suppl. VIII, 171; über die Correction derselben nach dem periodischen Gesetz, von Mendelejeff Suppl. VIII, 206.
Azoanthrachinone, untersucht von Böttger und Petersen CLX, 151.

B.

Baryt : Verhalten des Barytwassers gegen kalk- und kohlensäurehaltiges Wasser, untersucht von Knapp CLVIII, 114.
Benzamid, über das Verhalten desselben zu Oenanthol, von Medicus CLVII, 44; Schmelzpunkt desselben, bestimmt von Friedburg CLVIII, 27; Einwirkung von Brom auf dasselbe, untersucht von Friedburg CLVIII, 26.
Benzoësäure, Einfluſs einer Beimengung derselben zu Orthomonobrombenzoësäure auf deren Schmelzpunkt, von Friedburg CLVIII, 21; durch schmelzendes Kali aus Anthrachinon erhalten von Graebe und Liebermann CLX, 129.
Benzoësäureäthyläther : Reindarstellung, Siedepunkt, spec. Gewicht, nach Linnemann CLX, 207.
Benzoësaures Kupfer : Darstellung von Phenyloxyd aus demselben durch trockene Destillation, von Hoffmeister CLIX, 197.
Benzoïn, aus Toluylenalkohol, untersucht vun Limpricht und Schwanert CLX, 184.
Benzol : Untersuchungen über die Constitution der zweifach-substituirten Benzole, von Ador und Meyer (Schluſs) CLIX, 1; Biderivate desselben, tabellarisch zusammengestellt 21; Bildung aus Zinntriäthylphenyl durch Salzsäure, von Ladenburg CLIX, 256; Verhalten des Benzols und seiner Homologen gegen Benzylchlorid und feinzertheilte Metalle, untersucht von Zincke CLIX, 370.
Benzolsulfamid, untersucht von Ador und Meyer CLIX, 11.
Benzolsulfanilid, untersucht von Ador und Meyer CLIX, 11.
Benzolsulfosäure aus Sulfanilsäure, untersucht von Ador und Meyer CLIX, 8.
Benzonitril, Einwirkung von Brom auf dasselbe, untersucht von Friedburg CLVIII, 29.
Benzophenon, monoklines, durch Oxydation von Benzylbenzol erhalten, untersucht von Zincke CLIX, 378; rhombisches, durch Destillation von benzoësaurem und essigsaurem Kalk erhalten 380; Umwandlung des rhombischen in das monokline 380.
Benzoylwasserstoff vgl. Bittermandelöl.

Benzylbenzol ($C_{13}H_{12}$), aus Benzylchlorid und Benzol mit Zinkstaub, untersucht von Zincke CLIX, 374.

Benzylchlorid : Verhalten desselben gegen fein zertheiltes Kupfer, untersucht von Zincke CLIX, 368.

Benzylidenoxamid, untersucht von Medicus CLVII, 51.

Bernsteinsäure im Fleischextract nachgewiesen, von Weidel CLVIII, 366.

Beryllium : dessen Stellung im System der Elemente, besprochen von Mendelejeff Suppl. VIII, 165.

Borax : Untersuchung einiger aus Phosphorsalz- und Boraxschmelze krystallisirter Körper, von Knop CLIX, 36.

Biäthylprotocatechusäure, untersucht von Koelle CLIX, 245.

Biamidophenyläther, untersucht von Hofmeister CLIX, 208.

Bibromdiphenylenoxyd, untersucht von Hoffmeister CLIX, 215.

Bibromphenyläther, untersucht von Hoffmeister CLIX, 210.

Bibrompyrenbibromid, untersucht von Graebe CLVIII, 294.

Bimethoxybenzoësäure : Notiz über Eugenol und Bimethoxybenzoësäure, von Graebe und Borgmann CLVIII, 282.

Bimethylprotocatechusäure : über Bimethyl- und Biäthylprotocatechusäure, von Koelle CLIX, 240.

Binitroacridine, untersucht von Graebe und Caro CLVIII, 276.

Binitrodiphenylenoxyd, untersucht von Hoffmeister CLIX, 214.

Binitronaphtol, über die Einwirkung des Cyankaliums, von Sommaruga CLVII, 328.

Binitrophenyläther, untersucht von Hoffmeister CLIX, 207.

Binitropyren, untersucht von Graebe CLVIII, 292.

Bittermandelöl, über die Einwirkung desselben auf Oxamid und Oxamethan, von Medicus CLVII, 50.

Brenzcatechin : aus Piperonylsäure durch Erhitzen mit Wasser erhalten, von Fittig und Remsen CLIX, 142; Reinigung desselben durch Krystallisation aus Toluol 143.

Brenzweinsulfosäure, untersucht von Wieland CLVII, 34.

Brom : Siedepunkt bestimmt von Bolas und Groves CLX, 166 (Anmerkung); Wiedergewinnung desselben aus Rückständen, von Bolas und Groves CLX, 176.

Bromanil : durch Zersetzung der Proteïnstoffe mit Brom und Wasser erhalten von Hlasiwetz und Habermann CLIX, 320.

Brombenzoësäure : Beiträge zur Kenntniſs der Mono- und Dibrombenzoësäure, von Angerstein CLVIII, 1; über die durch Einwirkung von Brom auf benzoësaures Silber entstehende Brombenzoësäure, von Angerstein CLVIII, 1; neue Untersuchung der rohen Säure auf eine andere als die bei 155° schmelzende Orthomonobrombenzoësäure, von Friedburg CLVIII, 19; Ueberführung der aus krystallisirtem Nitrotoluol dargestellten Brombenzoësäure in Isophtalsäure, von Ador und Meyer CLIX, 12; Verhalten derselben beim Schmelzen mit Kalihydrat, untersucht von Barth CLIX, 235; vgl. auch Monobrombenzoësäure und Orthomonobrombenzoësäure.

Brombutyl vgl. Butylbromür.

Bromchrysen : Einwirkung von Brom auf Chrysen, untersucht von Liebermann CLVIII, 308.

Bromocumarin, untersucht von Perkin CLVII, 118.

Bromdioxybenzoësäure, untersucht von Barth und Senhofer CLIX, 225.

Bromessigsäure : durch Zersetzung der Proteïnstoffe mit Brom und Wasser erhalten, von Hlasiwetz und Habermann CLIX, 323; vgl. auch Essigsäureanhydrid.

Bromkohlenstoff vgl. Vierfach-Bromkohlenstoff.

Bromnitrobenzoësäuren : Bildung und Trennung der α- und β-Bromnitrobenzoësäure, von Friedburg CLVIII, 24.

β-Bromnitrobenzoësäure, Umwandlung derselben in Metaamidobenzoësäure, von Angerstein CLVIII, 7.

Bromnitrotoluol, aus β-Nitrotoluidin, untersucht von Heynemann CLVIII, 339; aus Nitroparatoluidin, untersucht von Beilstein und Kuhlberg CLVIII, 344.

Bromoform : durch Zersetzung der Proteïnstoffe mit Brom und Wasser erhalten, von Hlasiwetz und Habermann CLIX, 322.

Bromphtalsäure, untersucht von Faust CLX, 62.

Brompikrin : Zersetzung desselben durch Hitze, untersucht von Bolas und Groves CLX, 162; Zersetzung durch Cyankalium 164.

Bromsalylsäure vgl. Metabrombenzoësäure.

Bromtoluol : Verhalten des aus krystallisirtem Nitrotoluol bereiteten Bromtoluols gegen Jodmethyl und Natrium, von Ador und Meyer CLIX, 14.

Bromtoluidin : aus Bromnitrotoluol, untersucht von Heynemann CLVIII, 340.

Butter : die Buttersäure aus Kuhbutter als Normalbuttersäure erkannt, von Grünzweig CLVIII, 117.

Butteressigsäure : über die Zerlegung der sogenannten Butteressigsäure durch Destillation, von Linnemann CLX, 217; über die Unterscheidung derselben von Propionsäure 224.

Buttersäure : Reinigung der rohen, von Lieben und Rossi CLVIII, 146; über Buttersäure verschiedenen Ursprungs, von Grünzweig CLVIII, 117; über die Destillationsproducte eines Gemenges von buttersaurem und essigsaurem Kalk, von Grimm CLVII, 249; über die vollkommen reine normale Buttersäure und deren Verbindungen, von Linnemann CLX, 224; -Aethyläther 229; -Silbersalz 230; -Kalksalz 230; -Barytsalz 231.

Buttersäure-Aethyläther : über Reindarstellung, Siedepunkt, spec. Gewicht, von Linnemann CLX, 210.

Buttersäure-Butyläther vgl. Butyläther.

Butylalkohol : über den normalen Butylalkohol, von Lieben und Rossi CLVIII, 137; über die Abscheidung des Isobutylalkohols aus den alkoholischen Gährungsproducten von Getreide und Melasse, von Linnemann CLX, 231; Siedepunkte der isomeren Butylalkohole verglichen von Lieben und Rossi CLVIII, 178.

Butyläther, buttersaurer, aus normalem Butylalkohol, untersucht von Lieben und Rossi CLVIII, 170; essigsaurer 168.

Butyläthyläther, aus normalem Butylalkohol, untersucht von Lieben und Rossi CLVIII, 167.

Butylamin, normales, untersucht von Lieben und Rossi CLVIII, 172.

Butylbromür, normales, untersucht von Lieben und Rossi CLVIII, 161.

Butylchlorür, normales, untersucht von Lieben und Rossi CLVIII, 160.

Butylcyanür, aus normalem Butylalkohol, untersucht von Lieben und Rossi CLVIII, 171.

Butylen, bei Zersetzung des normalen Butylbromürs und -jodürs mit alkoholischem Kali erhalten, von Lieben und Rossi CLVIII, 164.

Butyljodür, normales, untersucht von Lieben und Rossi CLVIII, 162; über Reindarstellung, Siedepunkt, spec. Gewicht des Isobutyljodürs, von Linnemann CLX, 240.

Butyraldehyd, aus buttersaurem Kalk, untersucht von Lieben und Rossi CLVIII, 145.

C.

Caffeïdin, über die Spaltung desselben durch Barythydrat, von Rosengarten und Strecker CLVII, 1.
Carbaminsaures Ammoniak : über Dissociation und Rückbildung desselben, von Naumann CLX, 1.
Carbonylchloroplatinit, untersucht von Schützenberger Suppl. VIII, 251.
Campher : Studien über die Verbindungen aus der Camphergruppe, von Kachler CLIX, 281; salpetersaurer, untersucht von Kachler CLIX, 283.
Camphoronsäure, aus den Mutterlaugen der Camphersäure bei Oxydation des Camphers mit Salpetersäure, untersucht von Kachler CLIX, 286; Salze derselben 290; Aethylverbindung 293; Verhalten gegen schmelzendes Kali 295; gegen Brom und Wasser (Oxycamphoronsäure) 296; gegen Salpetersäure, übermangansaures Kali, Natriumamalgam 302.
Camphresinsäure : ist eine Mischung von Camphersäure und Camphoronsäure, Kachler CLIX, 302.
Caprinon, untersucht von Grimm CLVII, 270.
Caprinylchlorür, untersucht von Grimm CLVII, 272.
Caprinylmethylür vgl. Rautenöl.
Caprinsäure und Derivate derselben, untersucht von Grimm CLVII, 264.
Capronsäure : Normalcapronsäure aus normalem Amylcyanür, untersucht von Lieben und Rossi CLIX, 75; über das Vorkommen der Capronsäure in dem Gährungsproduct des milchsauren Kalks, von Linnemann CLX, 225.
Carnin : neue Basis aus Fleischextract, untersucht von Weidel CLVIII, 353; Ueberführung desselben in Sarkin 361.
Cellulose : Verhalten gegen Essigsäureanhydrid, untersucht von Schützenberger CLX, 75; über deren Vorkommen im Thierreich, von Schäfer CLX, 312.
Cer : Atomgewicht desselben und Constitution seiner Oxyde besprochen von Mendelejeff Suppl. VIII, 186; Wärmecapacität desselben 189.
Chinon : durch Oxydation von Sulfanilsäure erhalten, von Ador und Meyer CLIX, 7.
Chlor : über die Zersetzung leicht schmelzbaren Glases als Fehlerquelle bei der Carius'schen Chlorbestimmung, von Tollens CLIX, 95 (Anmerkung).
Chloracetyl : über dessen Abwesenheit in den Producten der Einwirkung von Chlor auf Aldehyd, von Krämer und Pinner CLVIII, 42.
Chloral : über einige Verbindungen des Chlorals mit Alkoholen und mit Amiden, von Jacobsen CLVII, 243; über die Umwandlung desselben zu Aldehyd und die Einwirkung auf Ammoniak, von Personne CLVII, 113.
Chlorbutyl vgl. Butylchlorür.
Chlorcrotonsäure vgl. Monochlorcrotonsäure.
Chlordinitrophenol vgl. Dinitrochlorphenol.
Chlorkohlenstoff (Anderthalb) : über die Zeitdauer der Verdampfung und Wiederverdichtung desselben, von Naumann CLIX, 337; Dampfspannungen desselben bei verschiedenen Temperaturen 338.
Chlornitrotoluol, aus Dinitrotoluol, untersucht von Beilstein und Kuhlberg CLVIII, 336.
Chloroform : über die Nitrirung desselben, von Mills CLX, 117; Zersetzung durch Bromjod und Brom, untersucht von Bolas und Groves CLX, 168.
α-Chlorphenetolsulfosäure, untersucht von Petersen und Baehr-Predari CLVII, 147.
Chlorphenol, untersucht von Petersen und Baehr-Predari CLVII, 122.

Chlorphenolsulfosäuren : Untersuchungen über dieselben, von Petersen und Baehr-Predari CLVII, 121 (α-Chlorphenolsulfosäure 133, Isomere derselben 149; β-Chlorphenolsulfosäure 150; Chlorphenoldisulfosäuren 153); über die Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf die Chlorphenolsulfosäuren, von Denselben CLVII, 154.

Chlorpikrin, durch Nitrirung des Chloroforms erhalten, von Mills CLX, 118.

Chlorplatinschweflige Säure, untersucht von Birnbaum CLIX, 117; Einwirkung von saurem schwefligsaurem Ammoniak 121.

Cholsäure, Beiträge zur Kenntnifs derselben, von Gorup-Besanez CLVII, 282.

Chondrigen : über Vorkommen in den Tunicaten, von Schäfer CLX, 330.

Chrysen, Kohlenwasserstoff ($C_{18}H_{12}$) aus den höchst siedenden Theilen des Steinkohlentheers, untersucht von Liebermann CLVIII, 299; Pikrinsäureverbindung 305; Nitroderivate 306; Bromderivate 308; Chinone 309; Structur 315.

Chrysenpikrinsäure, untersucht von Liebermann CLVIII, 305.

Chrysochinon, untersucht von Liebermann CLVIII, 309.

Chrysohydrochinon, untersucht von Liebermann CLVIII, 312.

Citramalsäure : über deren Bildung aus Monochlorcitramalsäure, von Gottlieb CLX, 114.

Citraweinsäure, Bemerkungen über deren angebliche Entstehung aus Monochlorcitramalsäure, von Gottlieb CLX, 115.

Codeïn : über die Einwirkung von Chlorzink auf Codeïn, von Matthiessen und Burnside CLVIII, 131; die Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf dasselbe, untersucht von Armstrong CLIX, 391.

Coniin, über die Synthese desselben, von Schiff CLVII, 352; über Bildung von Normalbuttersäure bei der Oxydation desselben, von Grünzweig CLVIII, 118.

Crotonchloral, untersucht von Krämer und Pinner CLVIII, 42.

Crotonchloralhydrat, untersucht von Krämer und Pinner CLVIII, 45.

Crotonitril vgl. Allylcyanür.

Crotonsäure, aus Allylcyanür, untersucht von Rinne und Tollens CLIX, 107.

Cumarin : über einige neue bromhaltige Derivate desselben, von Perkin CLVII, 115.

Cyan : über die Zersetzung durch alkoholische Salzsäure, von Volhard CLVIII, 118.

Cyanbutyl vgl. Butylcyanür.

D.

Dämpfe : über die Dampfspannungen des Anderthalb-Chlorkohlenstoffs und des Naphtalins bei verschiedenen Temperaturen, von Naumann CLIX, 338, 340.

Decachlorchrysochinon, untersucht von Liebermann CLVIII, 312.

Dextrin : über das Verhalten gegen Jod und Gerbsäure, von Griefsmayer CLX, 40; über zwei in ihrem Verhalten gegen Jod verschiedene Arten, von Griefsmayer CLX, 46.

Destillation : über eine wesentliche Verbesserung in der Methode der fractionirten Destillation, von Linnemann CLX, 195.

Diäthylidenlactamidsäure, untersucht von Heintz CLX, 35.

α-Diamidoanthrachinon, untersucht von Böttger und Petersen CLX, 148.

Diamylen, Studien über die Constitution desselben, von Schneider CLVII, 185.

Diamylenoxyd, untersucht von Schneider CLVII, 220.

Diazobenzol, über Umwandlung desselben in Phenyläther, von Hoffmeister CLIX, 194.

Dibromamidobenzoësäure, untersucht von Angerstein CLVIII, 16.
Dibromanthracen : Einwirkung von Schwefelsäure auf dasselbe, untersucht von Perkin CLVIII, 322.
Dibrombenzoësäure, untersucht von Angerstein CLVIII, 9.
Dibromnitrobenzoësäure, untersucht von Angerstein CLVIII, 13.
Dibutylamin, aus normalem Butylalkohol, untersucht von Lieben und Rossi CLVIII, 174.
Dibromocumarin, untersucht von Perkin CLVII, 117.
Dicarbonylchloroplatinit, untersucht von Schützenberger Suppl. VIII, 251.
Dichloraceton : Umwandlung desselben in Milchsäure, von Linnemann und Zotta CLIX, 248.
Dichlorallylen, untersucht von Krämer und Pinner CLVIII, 47.
Dichloranthracen : Einwirkung von Schwefelsäure auf dasselbe, untersucht von Perkin CLVIII, 319.
Dichlorchrysochinon, untersucht von Liebermann CLVIII, 312.
Dichlordibrompropylen, untersucht von Krämer und Pinner CLVIII, 49.
Dichlorhydrin : Darstellung aus Glycerin, von Hübner und Müller CLIX, 169; isomere Dichlorhydrine 172; Zersetzung durch Natrium 173; Umwandlung von Dichlorhydrin aus Glycerin in isomeres Dichlorhydrin 179.
Dichlormononitrophenol vgl. Mononitrodichlorphenol.
Dichlornaphtalin (α und β), untersucht von Faust und Saame CLX, 69 und 70.
Dichlornaphtalintetrachlorid, untersucht von Faust und Saame CLX, 67.
Dichlorphtalsäure, untersucht von Faust CLX, 64.
Dichlorpiperonal, untersucht von Fittig und Remsen CLIX, 144; über dessen Zersetzung mit Wasser in Kohlensäure und Protocatechusäurealdehyd 148.
Didym, Atomgewicht desselben und Constitution seiner Oxyde, besprochen von Mendelejeff Suppl. VIII, 190.
Dimethylketon, untersucht von Grimm CLVII, 261.
Dimethylnarcotin : durch Erhitzen von Narcotin mit verdünnter Schwefelsäure erhalten, von Armstrong CLIX, 390.
Dinitroacettoluid : aus Paratoluidin, untersucht von Beilstein und Kuhlberg CLVIII, 341.
α Dinitroanthrachinon, untersucht von Böttger und Petersen CLX, 145.
Dinitrochlorphenole, Untersuchung isomerer, durch Petersen und Baehr-Predari CLVII, 154, durch Petersen CLVII, 165.
Dinitrotoluidin, aus Paratoluidin, untersucht von Beilstein und Kuhlberg CLVIII, 342.
Dinitrotoluol : Derivate desselben, untersucht von Beilstein und Kuhlberg CLVIII, 335.
Dioxybenzoësäure, untersucht von Barth und Senhofer CLIX, 222; Umwandlung derselben in Isophtalsäure 228.
Diphenyl : über Bildung desselben aus Zinntriäthylphenyl durch Silbernitrat, von Ladenburg CLIX, 254.
Diphenylenoxyd, untersucht von Hoffmeister CLIX, 211.
Diphenylenoxydbisulfosäure, untersucht von Hoffmeister CLIX, 213.
Diphenylsumpfgas vgl. Benzylbenzol.
Dipropylketon, untersucht von Grimm CLVII, 261.
Dissociation : über Dissociation und Rückbildung des carbaminsauren Ammoniaks, von Naumann CLX, 1.
Disulfanthrachinonsäure, über deren Bildung aus Disulfodichlor- und Disulfodibromanthracensäure, von Perkin CLVIII, 324.

Disulfhydroxyazosaures Kali (sulfazotinsaures Kali, von Fremy), untersucht von Claus CLVIII, 75, 83, 194.
Disulfobenzoësäure : über Disulfobenzoësäure und eine neue Dioxybenzoësäure, von Barth und Senhofer CLIX, 217; deren Ueberführung in Dioxybenzoësäure durch schmelzendes Kali 222.
Disulfodibromanthracensäure, untersucht von Perkin CLVIII, 322.
Disulfodichloranthracensäure, untersucht von Perkin CLVIII, 320.
Dolomit, aus dem fränkischen Jura, analysirt von Gorup-Besanez Suppl. VIII, 237; Analyse des Auszugs mit Wasser und kohlensaurem Wasser 238, 240.
Dulcit : über die künstliche Bildung desselben aus Lactose, von Bouchardat CLX, 338.

E.

Eisen : über die Einwirkung des Wassers auf das Eisen und des Wasserstoffs auf das Eisenoxyd, von Deville CLVII, 71.
Eisenchlorid : über die Färbung desselben mit aromatischen Substanzen als Reaction auf Hydroxylgehalt, von Schiff CLIX, 164.
Elemente : über die periodische Gesetzmäßigkeit der chemischen Elemente, von Mendelejeff Suppl. VIII, 133; über das Wesen des periodischen Gesetzes 140; Anwendung desselben zur Systematik der Elemente 162; zur Bestimmung der Atomgewichte wenig erforschter Elemente 171; zur Bestimmung der Eigenschaften noch nicht entdeckter Elemente 196; zur Correction der Atomgewichte 206; zur Vervollständigung der Kenntnisse über chemische Verbindungsformen 211.
Ellagsäure : über Bildung aus gallussaurem Aethyläther, von Ernst und Zwenger CLIX, 33; über Bildung derselben aus Gallussäure durch Jod, von Griefsmayer CLX, 51; Reaction auf dieselbe 51.
Enneachlordinaphtalin, untersucht von Faust und Saame CLX, 73.
Epichlorhydrin : über Darstellung desselben aus Dichlorhydrin, von Hübner und Müller CLIX, 175; Zersetzung durch Natrium 184.
Erbium : Bemerkungen über dessen Atomgewicht, von Mendelejeff Suppl. VIII, 194.
Essigpiperidinverbindungen, untersucht von Kraut CLVII, 66.
Essigsäure : über die Destillationsproducte eines Gemenges von buttersaurem und essigsaurem Kalk, von Grimm CLVII, 249; über Reindarstellung, Siedepunkt, spec. Gewicht, von Linnemann CLX, 214.
Essigsäure-Aethyläther : Reindarstellung, Siedepunkt, spec. Gewicht nach Linnemann CLX, 208.
Essigsäure-Anhydrid : über die bromhaltigen Derivate des Essigsäure-Anhydrids, von Gal CLVII, 369; über die durch Einwirkung desselben auf Kohlehydrate entstehenden Acetylderivate, von Schützenberger CLX, 74.
Essigsäure-Butyläther, aus normalem Butylalkohol, untersucht von Lieben und Rossi CLVIII, 168.
Essigsaures Zink, über die Einwirkung desselben auf Weingeist, von Prinzhorn CLVII, 324.
Eugenol : Notiz über Eugenol und Bimethoxybenzoësäure, von Graebe und Borgmann CLVIII, 282.
Eugenolmethyläther : durch Oxydation in Bimethoxybenzoësäure übergeführt von Graebe und Borgmann CLVIII, 282.
Excremente, über die Excremente der gemeinen Fledermaus, von Popp CLVIII, 115.

F.

Filtriren : über die Anwendung poröser Hohlkegel zum Filtriren, von Munroe CLIX, 274.
Fleisch : Untersuchung der Fleischflüssigkeit von Phocaena communis, von Jacobsen CLVII, 227.
Fleischextract : über eine neue Basis aus demselben, von Weidel CLVIII, 353.
Fleischmilchsäure : Untersuchung über dieselbe, deren Zinksalz und ihr Verhalten bei der Oxydation, von Erlenmeyer CLVIII, 262; aus Inosit erhalten, von Hilger CLX, 336.
Formaldehyd : über dessen Bildung durch trockene Destillation des ameisensauren Kalks, von Lieben und Rossi CLVIII, 108 und 159; von Mulder CLIX, 366.
Fuselöl : über die Fettsäuren des ungarischen Weinfuselöls, von Grimm CLVII, 264.

G.

Gallussäure : über gallussaure Aether, von Ernst und Zwenger CLIX, 27; Aethyläther 28; Amyläther 35.
Geraniën, untersucht von Jacobsen CLVII, 239.
Geraniol, untersucht von Jacobsen CLVII, 234.
Geraniumöl, indisches, Untersuchung desselben, von Jacobsen CLVII, 232.
Gerbsäure: über das Verhalten gegen Stärke und Dextrin, von Griefsmayer CLX, 40; gegen Jod, Stärke und Jodstärke 48.
Glucinsäure : Natronsalz einer aus Rohrzucker erhaltenen (Sacharinsäure), untersucht von Schützenberger CLX, 98.
Gluconsäure : über die Basicität derselben, von Hlasiwetz CLVIII, 253; über die angebliche Bibasicität der Glucon- und Lactonsäure, von Fittig CLIX, 111.
Glucose vgl. Traubenzucker.
Glucoside : über deren Synthese mittelst der Acetylderivate der Zuckerarten, von Schützenberger CLX, 95.
Glycerin : Untersuchung über Glycerin- und Allylverbindungen und ihre gegenseitigen Beziehungen, von Hübner und Müller CLIX, 168.
Glycerinäther, untersucht von Linnemann und Zotta Suppl. VIII, 257.
Glycocholsäure, über eine vortheilhafte Darstellungsweise, von Gorup-Besanez CLVII, 286.
Glycogen : Verhalten gegen Essigsäureanhydrid, untersucht von Schützenberger CLX, 80.
Gummi arabicum : Verhalten gegen Essigsäureanhydrid, untersucht von Schützenberger CLX, 80.

H.

Heptachlordinaphtalin, untersucht von Faust und Saame CLX, 71.
Heptachlordinitrodinaphtalin, untersucht von Faust und Saame CLX, 72.
Hydroacridin ($C_{24}H_{20}N_2$), untersucht von Graebe und Caro CLVIII, 278; unlösliche Modification 281.
Hydrochinon : Verhalten desselben beim Erhitzen für sich oder mit Bimsstein, untersucht von Barth CLIX, 238.
Hydropiperinsäure : Verhalten derselben gegen Acetylchlorür, untersucht von Fittig und Remsen CLIX, 140.
Hydropiperoïn, untersucht von Fittig und Remsen CLIX, 131; Einwirkung von Chloracetyl auf

dasselbe 132; Einwirkung von Salpetersäure 133.
Hydropiperoïnchlorid, untersucht von Fittig und Remsen CLIX, 132.
Hydroxyl : über eine Reaction auf freie Phenolhydroxyle, von Schiff CLIX, 164.
Hydroxylamin, als Zersetzungsproduct des sulfhydroxylaminsauren Kalis erhalten von Claus CLVIII, 90; über die Chlorhydrate desselben, von Lossen CLX, 242; Halbchlorhydrat 242; Zweidrittelchlorhydrat 245.
Hyoscin, untersucht von Hoehn und Reichardt CLVII, 107.
Hyoscinsäure, untersucht von Hoehn und Reichardt CLVII, 104.
Hyoscyamin : über Gewinnung und Zusammensetzung desselben, von Hoehn und Reichardt CLVII, 98.

I.

Indigotin, über ein neues Auflösungsmittel desselben, von Aguiar und Bayer CLVII, 366.
Indium : Beiträge zur Kenntniſs desselben, von Bayer CLVIII, 372; über das Atomgewicht und die Constitution seiner Oxyde, von Mendelejeff Suppl. VIII, 176; spec. Wärme 178; über Trennung und quantitative Bestimmung desselben, von Bayer CLVIII, 375.
Indiumoxyd : über Darstellung desselben aus Freyberger Zink, von Bayer CLVIII, 372; schwefligsaures 374.
Indophan, untersucht von Sommaruga CLVII, 342.
Inosit : über Vorkommen im Traubensaft und Ueberführung in Paramilchsäure, von Hilger CLX, 333.
Inulin : über die Verschiedenheit des aus Dahlien und des aus Alant erhaltenen und deren Verhalten gegen Essigsäureanhydrid, von Schützenberger CLX 82.
Isoamylalkohol : Versuch der Darstellung aus Propylmethylketon, von Grimm CLVII, 256.
Isobutylameisensäure, vgl. Valeriansäure aus Isobutylcyanür.
Isobutylcyanür, untersucht von Erlenmeyer und Hell CLX, 266.
Isobutyljodür, untersucht von Erlenmeyer und Hell CLX, 264.
Isobutyl-Verbindungen, vgl. Butylverbindungen.
Isohydropiperoïn, untersucht von Fittig und Remsen CLIX, 135; Verhalten gegen Acetylchlorür 136; gegen Salpetersäure 137.
Isomerie : Untersuchung über Isomerie in der Benzoëreihe, 14. Abhandlung, von Beilstein und Kuhlberg CLVIII, 335; über Isomerieen der aromatischen Säuren, von Hübner CLVIII, 1.
Isophtalsäure, über deren Bildung aus Brombenzoësäure durch Schmelzen mit ameisensaurem Natron, von Ador und Meyer CLIX, 15; über die Identität der aus Isoxylol und der aus Sulfo- oder Brombenzoësäure erhaltenen, 18; Bildung derselben aus Dioxybenzoësäure, von Barth und Senhofer CLIX, 228.
Isotoluylenalkohol : untersucht von Limpricht und Schwanert CLX, 188.

J.

Jod : Bemerkungen zur Cariusschen Jodbestimmung, von Linnemann CLX, 205; über das Verhalten desselben gegen Stärke und Dextrin, von Griefsmayer CLX, 40.
Jodäthyl, vgl. Aethyljodür.
Jodbenzol : über dessen Bildung aus Zinntriäthylphenyl durch Jod, von Ladenburg CLIX, 255.

Jodnitrotoluol, aus β-Nitrotoluidin, untersucht von Heynemann CLVIII, 337; aus Nitroparatoluidin, untersucht von Beilstein und Kuhlberg CLVIII, 344; aus Metajodtoluol 347.
Jodoform : Einwirkung von Brom auf dasselbe, untersucht von Bolas und Groves CLX, 167.
Jodtoluidin, aus Jodnitrotoluol, untersucht von Heynemann CLVIII, 338.
Jodtoluol aus Orthotoluidin, untersucht von Beilstein und Kuhlberg CLVIII, 349.
Johannisbrod (Ceratonia siliqua) : Isobuttersäure in demselben nachgewiesen, von Grünzweig CLVIII, 117.

K.

Kaliumamalgam : über Kaliumamalgam und Natriumamalgam, von Kraut und Popp CLIX, 188.
Kalk : Einfluſs eines Kalkgehaltes auf die Titrirung der Kohlensäure im Wasser, untersucht von Knapp CLVIII, 114.
Ketone : über die Destillationsproducte eines Gemenges von buttersaurem und essigsaurem Kalk, von Grimm CLVII, 249.
Kohlehydrate : über deren Acetylderivate, von Schützenberger CLX, 74.
Kohlenoxyd : Verbindungen desselben mit Platinchlorür, untersucht von Schützenberger Suppl. VIII, 242.
Kohlensäure : Bestimmung derselben im Brunnenwasser, von Knapp CLVIII, 112.
Kohlensaures Thallium : Doppelsalz desselben mit Platincyanthallium, untersucht von Friswell CLIX, 383.
Kohlenstoff : über die Spaltung der Piperonylsäure in Kohlenstoff und Protocatechusäure, von Fittig und Remsen CLIX, 141.
Kohlenwasserstoffe : über die Constitution der Olene, von Schneider CLVII, 185; über eine neue Reihe aromatischer Kohlenwasserstoffe, von Zincke CLIX, 367.
Kreatinin : über die Darstellung von salzsaurem Kreatinin aus Harn, von Maly CLIX, 279.

L.

Lactonsäure : über die Basicität derselben, von Hlasiwetz CLVIII, 253; über die angebliche Bibasicität der Gluconsäure und Lactonsäure, von Fittig CLIX, 111.
Lactose, vgl. Milchzucker.
Lanthan : Atomgewicht desselben und Constitution seiner Oxyde besprochen von Mendelejeff Suppl. VIII, 190.
Leucimid : durch Zersetzung der Proteïnstoffe mit Brom und Wasser erhalten von Hlasiwetz und Habermann CLIX, 328.
Leucin : durch Zersetzung der Proteïnstoffe mit Brom und Wasser erhalten von Hlasiwetz und Habermann CLIX, 327; über die Valeriansäure aus Leucin, von Erlenmeyer und Hell CLX, 285.
Lunge : über einen enormen Thongehalt der menschlichen Lunge, von Gorup-Besanez CLVII, 287.

M.

Magnesiumoxychlorid : über die Hydrate des Magnesiumoxychlorids, von Bender CLIX, 341.
Mannit : Verhalten gegen Essigsäureanhydrid, untersucht von Schützenberger CLX, 92.
Maulbeerblätter : über Maulbeerblätter aus Turkestan, von Reichenbach CLVIII, 92.

Mennige : über Fabrikation derselben, von Mercier CLX, 252.
Metaamidobenzoësäure aus β-Bromnitrobenzoësäure, untersucht von Angerstein CLVIII, 7; aus Dibromamidobenzoësäure 17; Verhalten gegen salpetrige Säure, untersucht von Friedburg CLVIII, 32.
Metabrombenzoësäure (Bromsalylsäure) : Untersuchung über deren Darstellung, von Friedburg CLVIII, 30.
Metaldehyd : über Bildung desselben bei Einwirkung von Chlor auf Aldehyd, von Krämer und Pinner CLVIII, 40.
Metapurpursäure : über die Zusammensetzung derselben, von Sommaruga CLVII, 335.
Methaldehyd, vgl. Formaldehyd.
Methylalkohol : über dessen Bildung aus Ameisensäure, von Lieben und Rossi CLVIII, 107; Verfälschung mit Weingeist, constatirt von Zwenger und Ernst CLIX, 35.
Methyloisäthionsäure : über deren Bildung aus Propylenoxyd und saurem schwefligsaurem Alkali, von Erlenmeyer CLVIII, 260.
Milchsäure : über ein Zinkcalcium-Doppelsalz der Aethylenmilchsäure als Mittel zur Reindarstellung dieser Säure, von Heintz CLVII, 291; über die Natur der Milchsäure des Fleisches, von Heintz 314; aus Dichloraceton erhalten, untersucht von Linnemann und Zotta CLIX, 249; (Para-) aus Inosit, erhalten von Hilger CLX, 336; vgl. auch Fleischmilchsäure.
Milchzucker : Verhalten gegen Essigsäureanhydrid, untersucht von Schützenberger CLX, 91.
Monallylin, vgl. Glycerinäther.
Monobrombenzoësäure : Verhalten gegen Jodmethyl und Natrium oder Silber, untersucht von Ador und Meyer CLIX, 14; gegen schmelzendes Kali 16; vgl. auch Brombenzoësäure und Orthomonobrombenzoësäure.
Monochlorcitramalsäure : über Entstehung und Eigenschaften, von Gottlieb CLX, 101.
Monochlorcrotonsäure, untersucht von Krämer und Pinner CLVIII, 51.
Monochlordinitronaphtalin, untersucht von Faust und Saame CLX, 68.
Monochlornaphtalin, untersucht von Faust und Saume CLX, 68.
Monochlornaphtalintetrachlorid, untersucht von Faust und Saame CLX, 67.
Mononitrochrysen, vgl. Nitrochrysen.
Mononitrodichlorphenol, untersucht von Petersen und Baehr-Predari CLVII, 163.
Mononitropiperonal, untersucht von Fittig und Remsen CLIX, 133.

N.

Naphtalin : über die Zeitdauer der Verdampfung und Wiederverdichtung desselben, von Naumann CLIX, 339; Dampfspannungen desselben bei verschiedenen Temperaturen 340; über einige durch Einwirkung von Chlor entstehende Derivate desselben, von Faust und Saame CLX, 65.
Naphtalintetrachlorid, untersucht von Faust und Saame CLX, 66.
Naphtylpurpursäure und Derivate derselben, untersucht von Sommaruga CLVII, 327.
Narcotin : über die Umwandlung desselben in Dimethylnornarcotin durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure, von Armstrong CLIX, 389.
Natriumamalgam : über Kaliumamalgam und Natriumamalgam, von Kraut und Popp CLIX, 188.
Niobsäure, aus Boraxschmelze krystallisirt, untersucht von Knop CLIX, 56; phosphorsaure, aus Phosphorsalzschmelze krystal-

lisirt, untersucht von Knop CLIX, 49.
Nitroacettoluid, aus Metatoluidin, untersucht von Beilstein und Kuhlberg CLVIII, 345; aus Orthotoluidin 348.
Nitrobenzamid, über das Verhalten desselben zu Oenanthol, von Medicus CLVII, 47.
Nitrochlorphenole, über die Constitution derselben, von Petersen CLVII, 171.
Nitroglycerin, über die Explodibilität desselben, von Gorup-Besanez CLVII, 289.
Nitrochrysen, untersucht von Liebermann CLVIII, 306.
Nitrophtalsäure, untersucht von Faust CLX, 57; Umwandlung in Amidobenzoësäure 61.
Nitropyren, untersucht von Graebe CLVIII, 292.
Nitrotoluidin, aus Metatoluidin, untersucht von Beilstein und Kuhlberg CLVIII, 346; aus Orthotoluidin 348.
Norerde, aus Boraxschmelze krystallisirt, untersucht von Knop CLIX, 52; phosphorsaure, aus Phosphorsalzschmelze krystallisirt, untersucht von Knop CLIX, 48.

O.

Oenanthol, über die Einwirkung desselben auf Benzamid und Nitrobenzamid, von Medicus CLVII, 44.
Oenanthylidendibenzodiamid und Oenanthylidendimononitrobenzodiamid, untersucht von Medicus CLVII, 46 f.
Olene, vgl. Kohlenwasserstoffe.
Opium : über die chemische Constitution der Opiumbasen, von Matthiessen und Burnside CLVIII, 131.
Orthochlorphenolsulfosäuren, untersucht von Petersen und Baehr-Predari CLVII, 128.
Orthojodtoluol, untersucht von Beilstein und Kuhlberg CLVIII, 349.
Orthomonobrombenzoësäure, aus Benzamid, untersucht von Friedburg CLVIII, 28; über die Entstehungsbedingungen derselben, 19; über die Schmelzpunkte von Gemischen mit Benzoësäure 21; vgl. Brombenzoësäure und Monobrombenzoësäure.
Orthomonochlorphenolmetamonosulfosäure, untersucht von Petersen und Baehr-Predari CLVII, 133.
Orthomonochlorphenolparamonosulfosäure, untersucht von Petersen und Baehr-Predari CLVII, 150.
Orthosilicopropionsäure, vgl. Silicopropionsäure.
Oxaläther : über Bildung desselben aus Cyan durch alkoholische Salzsäure, von Volhard CLVIII, 120.
Oxamethan, über das Verhalten desselben zu Bittermandelöl, von Medicus CLVII, 50.
Oxamid, über das Verhalten desselben zu Bittermandelöl, von Medicus CLVII, 50.
Oxalsäure, durch Zersetzung der Proteïnstoffe mit Brom und Wasser erhalten von Hlasiwetz und Habermann CLIX, 322, 323.
Oxyanthrachinon, untersucht von Graebe und Liebermann CLX, 141.
Oxyanthrachinonsulfosäure, untersucht von Graebe und Liebermann CLX, 139; vgl. auch Sulfoxanthrachinonsäure.
Oxybenzoësäure : über die Umwandlung derselben in Protocatechusäure und die Constitution der letzteren, von Barth CLIX, 230; über Bildung derselben aus Brombenzoësäure durch schmelzendes Kali 235.
Oxycamphoronsäure, aus Camphoronsäure durch Brom und Wasser erhalten, untersucht von Kachler CLIX, 296; Krystallform 297; Salze 299; Verhalten gegen

Salpetersäure, übermangansaures Kali, Natriumamalgam 302.
Oxypikrinsäure (Styphninsäure): untersucht von Schreder CLVIII, 244.
Oxysulfazotinsaures Kali, untersucht von Claus CLVIII, 205.

P.

Paraldehyd: Einwirkung von Chlor untersucht von Krämer und Pinner CLVIII, 41.
Paralbumin: über Vorkommen desselben in serösen Transsudaten, von Hilger CLX, 338.
Phenol, über die Einwirkung desselben auf Ammoniak, von Berthelot CLVII, 109; über dessen Bildung aus Glycerin, von Linnemann und Zotta Suppl. VIII, 254; Färbung mit Eisenchlorid als Reaction auf freie Phenolhydroxyle, von Schiff CLIX, 164.
Phenolsulfosäure, über die Identität der aus Sulfanilsäure und der aus Phenolparasulfosäure erhaltenen, von Ador und Meyer CLIX, 5.
Phenyläther: über Phenyläther und Diphenylenoxyd, von Hoffmeister CLIX, 191; Darstellung aus schwefelsaurem Diazobenzol und Phenol 194; aus benzoësaurem Kupfer 197.
Phenyloxydbisulfosäure, untersucht von Hoffmeister CLIX, 204.
Phosphorchlorür: über die Zersetzung desselben durch Wasser, von Kraut CLVIII, 332.
Phosphorsäure: zur Bestimmung derselben, von Munroe CLIX, 276.
Phosphorsalz: Untersuchung einiger aus Phosphorsalz- und Boraxschmelze krystallisirter Körper, von Knop CLIX, 36.
Phosphorsaure Salze, aus Phosphorsalzschmelze krystallisirt, untersucht von Knop CLIX, 36; Zinnsäure 39; Zirkonsäure 44; Norerde 48; Niobsäure 49.
Phtalsäure: über Derivate derselben, von A. Faust CLX, 56.
Picolin: dessen Bildung bei trockener Destillation des Acroleïnammoniaks, bestätigt von Claus CLVIII, 225.
Piperidin, über die Einwirkung von Monochloressigsäure, von Kraut CLVII, 66; vgl. Piperin.
Piperin: Untersuchungen über die Constitution des Piperins und seiner Spaltungsproducte, Piperinsäure und Piperidin, von Fittig und Remsen CLIX, 129.
Piperinsäure, vgl. Piperin.
Piperonal: Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustand, untersucht von Fittig und Remsen CLIX, 129; Einwirkung von Phosphorchlorid 145.
Piperonylalkohol, untersucht von Fittig und Remsen CLIX, 138.
Piperonylsäure: Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustand, untersucht von Fittig und Remsen CLIX, 139; Einwirkung von Barythydrat, verdünnter Salzsäure und Wasser 141; Einwirkung von Phosphorchlorid 151.
Platin: über eine neue Klasse von Platinverbindungen (mit Kohlenoxyd und Chlor), von Schützenberger Suppl. VIII, 242.
Platinchlorid: über die Einwirkung der schwefligen Säure auf Platinchlorid, von Birnbaum CLIX, 116; Verbindung mit Alkohol, untersucht von Schützenberger Suppl. VIII, 253.
Platinchloridammoniak ($2NH_3PtCl_4$), untersucht von Lossen CLX, 247 (Anmerkung).
Platinchlorür: Verbindungen aus saurem Ammoniumsulfit und Ammoniumplatinchlorür, untersucht von Birnbaum CLIX, 120.
Platinchlorürammoniak ($2NH_3PtCl_2$), beobachtet von Lossen CLX, 248 (Anmerkung).

Platinosocarbonylchlorür, vgl. Carbonylchloroplatinit.
Platinosodicarbonylchlorür, vgl. Dicarbonylchloroplatinit.
Polarisation : über die Zerstörung des Polarisationsvermögens der Valeriansäure und des Amylalkohols, von Erlenmeyer und Hell CLX, 302.
Propargyläther, untersucht von Liebermann und Kretschmer CLVIII, 230.
Propionaldehyd, untersucht von Rossi CLIX, 79.
Propionsäure : über die vollkommen reine, normale, und deren Verbindungen, von Linnemann CLX, 216; -äthyläther 209, 219; -Kalksalz 220; -Barytsalz 221; -Silbersalz 221; -Bleisalz 222; über Trennung derselben von Ameisen- und Essigsäure, von Linnemann CLX, 223.
Propionsäureäthyläther : über Reindarstellung, Siedepunkt, spec. Gewicht, von Linnemann CLX, 209.
Propyläther, normaler, essigsaurer, untersucht von Rossi CLIX, 81.
Propylalkohol : Synthese des normalen Propylalkohols mittelst Aethylalkohols, von Rossi CLIX, 79; über Abscheidung des Propylalkohols aus den alkoholischen Gährungsproducten von Getreide und Melasse, von Linnemann CLX, 231.
Propylbromür, normales, untersucht von Rossi CLIX, 81.
Propylcyanür, normales, untersucht von Rossi CLIX, 81.
Propylenbromür aus Allylbromür und Bromwasserstoff, dargestellt von Geromont CLVIII, 370.
Propyljodür, normales, untersucht von Rossi CLIX, 81; über die Trennung desselben von Aethyl- und Butyljodür durch fractionirte Destillation, von Linnemann CLX, 238; Siedepunkt, spec. Gewicht des normalen Propyljodürs bestimmt von Linnemann CLX, 239.
Propylmethylketon, untersucht von Grimm CLVII, 251.
Propylverbindungen : Siedepunkte derselben, verglichen mit denen der Allylverbindungen, von Tollens CLVIII, 106.
Proteïnstoffe : Untersuchung über dieselben von Hlasiwetz und Habermann CLIX, 304; Methode der Zersetzung mit Brom und Wasser 314; Zersetzungsproducte, Bromanil 320; Tribromamidobenzoësäure 321; Bromoform 322; Oxalsäure 322; Bromessigsäure 323; Asparaginsäure 325; Malaminsäure(?) 326; Leucin 328; Mengenverhältnifs der Zersetzungsproducte aus verschiedenen Proteïnstoffen 330.
Protocatechusäure : Bildung aus Piperonylsäure, beobachtet von Fittig und Remsen CLIX, 141; über die Umwandlung der Oxybenzoësäure in Protocatechusäure und die Constitution der letzteren, von Barth CLIX, 230.
Protocatechusäurealdehyd aus Dichlorpiperonal erhalten von Fittig und Remsen CLIX, 148.
Purpurin : über das Absorptionsspectrum desselben, von Perkin CLVIII, 319.
Pyren ($C_{16}H_{10}$), untersucht von Graebe CLVIII, 285; Nitroderivate 291; Bromderivate 293; -chinon 295; -hydrüre 296; -hexahydrür 297; Constitution 298.
Pyrenpikrinsäure, untersucht von Graebe CLVIII, 290.
Pyro . . . säure, vgl. Brenz . . . . säure.

Q.

Quecksilber : Apparat zur Demonstration der Erhitzung desselben durch den galvanischen Strom, von Müller CLVIII, 135.

R.

Rautenöl, über die Synthese desselben, von Gorup-Besanez und Grimm CLVII, 275.
Rhamnetin : Verhalten gegen acetylirten Zucker, untersucht von Schützenberger CLX, 99.
Rohrzucker : Verhalten gegen Essigsäureanhydrid, untersucht von Schützenberger CLX, 89.

S.

Sacharose, vgl. Rohrzucker.
Säuren : über die Fettsäuren des ungarischen Weinfuselöls, von Grimm CLVII, 264.
Salicylsäure : über Bildung derselben aus Orthomonobrombenzoësäure durch schmelzendes Kali, von Friedburg CLVIII, 23; über Bildung derselben aus Brombenzoësäure durch schmelzendes Kali, von Barth CLIX, 235.
Saligenin-Natrium, Verhalten gegen acetylirten Zucker, untersucht von Schützenberger CLX, 96.
Salpetrigsaures Kali : Einwirkung auf schwefligsaures Kali untersucht von Claus CLVIII, 53.
Salze : über die Einwirkung von Salzen auf Weingeist, von Kraut CLVII, 323.
Salzsäure : über Darstellung arsenfreier Salzsäure, von Mayrhofer CLVIII, 331.
Sarkin, durch Zersetzung des Carnins erhalten von Weidel CLVIII, 361; Reaction desselben mit Chlorwasser und Salpetersäure 365.
Sarkosin aus Caffeïdin, untersucht von Rosengarten und Strecker CLVII, 2.
Sauerstoff : spec. Volum desselben im Allylalkohol, berechnet von Tollens CLVIII, 106.
Schwefelkohlenstoff : Einwirkung von Brom und Bromüren, untersucht von Bolas und Groves CLX, 160.
Schwefelsäure : Wismuthoxydsalze derselben untersucht von Leist CLX, 29.
Schweflige Säure : Einwirkung auf salpetrigsaures Kali untersucht von Claus CLVIII, 60, 68; über die Einwirkung derselben auf Platinchlorid, von Birnbaum CLIX, 116.
Schwefligsaures Kali : Einwirkung auf salpetrigsaures Kali untersucht von Claus CLVIII, 53.
Schwefelstickstoffsäuren : Beiträge zur Kenntnifs derselben (2. Abh.), von Claus CLVIII, 52 und 194.
Schwefelwasserstoff : über die Zersetzungstemperatur des Schwefelwasserstoffgases, von Myers CLIX, 124; über arsenhaltiges Schwefelwasserstoffgas, von Myers CLIX, 127.
Seidenraupen : über Seidenraupenkrankheit, Bemerkungen zu der Abhandlung von Reichenbach über Maulbeerblätter aus Turkestan, von Liebig CLVIII, 96.
Sexquicarbonylchloroplatinit, untersucht von Schützenberger Suppl. VIII, 252.
Silber : über die Werthigkeit desselben und Constitution seiner Doppelsalze, von Liebermann und Kretschmer CLVIII, 240.
Silicate : über die Bestimmung der Alkalien in denselben durch Aufschliefsung mit kohlensaurem Kalk und Salmiak, von Smith CLIX, 82.
Silicopropionsäure : über dieselbe und ihren Aether, von Friedel und Ladenburg CLIX, 259; -äther 260; -chlorid 270.
Stärke : über das Verhalten derselben gegen Jod und Gerbsäure, von Griefsmayer CLX, 40; Veränderungen beim Stehen des Kleisters an der Luft, untersucht von Griefsmayer CLX, 41.
Stärkemehl : Verhalten gegen Essigsäureanhydrid, untersucht von Schützenberger CLX, 77.

Stilbenalkohol (Hydrobenzoïn), aus Benzoïn mit weingeistigem Kali erhalten, untersucht von Limpricht und Schwanert CLX, 189.
Strychninoxäthyl - Verbindungen, untersucht von Messel CLVII, 7 (über die physiologische Wirkung des Strychninoxäthylchlorids 14).
Styphninsäure, vgl. Oxypikrinsäure.
Sulfanilsäure, untersucht von Ador und Meyer CLIX, 1; Umwandlung in Brombenzolsulfosäure und Resorcin 3; in Phenolsulfosäure 5; Verhalten gegen Oxydationsmittel 7; Umwandlung in Benzolsulfosäure 8.
Sulfazidinsaures Kali, vgl. Sulfhydroxylaminsaures Kali.
Sulfazinsaures Kali, untersucht von Claus CLVIII, 74.
Sulfazotinsaures Kali, vgl. Disulfhydroxyazosaures Kali.
Sulfhydroxylaminsäure, untersucht von Claus CLVIII, 87.
Sulfhydroxylaminsaures (sulfazidinsaures) Kali, untersucht von Claus CLVIII, 85.
Sulfobernsteinsäure: über die Identität derselben mit Sulfomaleïn- und Sulfofumarsäure, von Messel CLVII, 20.
Sulfobromkohlenstoff: Bildung aus Schwefelkohlenstoff, Brom und Bromjod, beobachtet von Bolas und Groves CLX, 171.
Sulfomaleïnsäure, untersucht von Messel CLVII, 15.
Sulfoxanthrachinonsäure: über die Absorptionsspectren derselben, von Perkin CLVIII, 319.

T.

Tetrabromkohlenstoff: über die Umwandlung von Bromoform in Tetrabromkohlenstoff, von Hlasiwetz und Habermann CLIX, 322 (Anmerkung); vgl. Vierfach-Bromkohlenstoff.
Tetrachlornaphtalin, untersucht von Faust und Saame CLX, 72.
Tetrachlortribromdinaphtalin (α und β), untersucht von Faust und Saame CLX, 69 und 71.
Tetranitroacridin, untersucht von Graebe und Caro CLVIII, 277.
Tetranitrochrysen, untersucht von Liebermann CLVIII, 307.
Tetranitrochrysochinon, untersucht von Liebermann CLVIII, 314.
Tetranitropyren, untersucht von Graebe CLVIII, 293.
Tetrasulfammonsaures Kali, untersucht von Claus CLVIII, 55, 61.
Thallium: dessen Stellung im System der Elemente besprochen von Mendelejeff Suppl. VIII, 168; über ein neues Thalliumdoppelsalz, $PtTl_2Cy_4CO_3Tl_2$, von Friswell CLIX, 383.
Thalliumplatinocyanid: über Darstellung und ein neues Doppelsalz desselben mit kohlensaurem Thallium, von Friswell CLIX, 384.
Thee: Untersuchung eines Himalayathees, von Zöller CLVIII, 180.
Theïn: Bestimmung des Gehaltes an Theïn in einem Himalayathee, von Zöller CLVIII, 185.
Theobromin: Vorkommen desselben in Hymalayathee, beobachtet von Zöller CLVIII, 186.
Titansäure: aus Phosphorsalz krystallisirte Titansäure ist nicht Anatas, von Knop CLVII, 363.
Toluidin: Derivate des Paratoluidins untersucht von Beilstein und Kuhlberg CLVIII, 341; Derivate des Metatoluidins 345; Derivate des Orthotoluidins 348.
Toluol: über die Bestimmung des chemischen Ortes in einigen Toluolderivaten, von Beilstein und Kuhlberg CLVIII, 335.
Toluylenalkohol: über Toluylen-, Isotoluylen- und Stilbenalkohol, von Limpricht und Schwanert CLX, 177.
Toluylendiamin: Isomere Toluylendiamine untersucht von Beilstein und Kuhlberg CLVIII, 350.

Torf, Untersuchung eines sehr dichten schwedischen, von Jacobsen CLVII, 240.
Traubenzucker : Verhalten gegen Essigsäureanhydrid, untersucht von Schützenberger CLX, 86.
Triäthylkieselsäurechlorid (Monochlorhydrin des Kieselsäureäthers), untersucht von Friedel und Ladenburg CLIX, 259.
Triamidoresorcin, untersucht von Schreder CLVIII, 247.
Tribromallyl : Darstellung von Propargyläther aus demselben, von Liebermann und Kretschmer CLVIII, 231.
Tribromamidobenzoësäure : durch Zersetzung der Proteïnstoffe mit Brom und Wasser erhalten von Hlasiwetz und Habermann CLIX, 321.
Tribrompyren, untersucht von Graebe CLVIII, 294.
Tributylamin, aus normalem Butylalkohol, untersucht von Lieben und Rossi CLVIII, 174.
Trichloranthracen, durch Phosphorsuperchlorid aus Anthrachinon erhalten, von Graebe und Liebermann CLX, 126.
Trichlorcrotonaldehyd, vgl. Crotonchloral.
Trichlorcrotonsäure, untersucht von Krämer und Pinner CLVIII, 49.
Trichlorhydrin : Darstellung von Propargyläther aus demselben, von Liebermann und Kretschmer CLVIII, 231.
Trichlornaphtalin, untersucht von Faust und Saame CLX, 71.
Trimethylenbromür, aus Allylbromür und Bromwasserstoff, untersucht von Geromont CLVIII, 370.
Trimethylenglycol, aus Trimethylenbromür erhalten, von Geromont CLVIII, 371.
Trinitroresorcin, vgl. Oxypikrinsäure.
Trisulfammonsaures Kali, untersucht von Claus CLVIII, 53, 61, 76.
Trisulfoxyazosaures Kali (Metasulfazilinsaures Kali von Fremy), untersucht von Claus CLVIII, 210.
Tunicin : über dessen Identität mit Cellulose, von Schäfer CLX, 322.

U.

Uran : über das Atomgewicht desselben und die Constitution seiner Verbindungen, von Mendelejeff Suppl. VIII, 178.

V.

Valeriansäure : über normale Valeriansäure, von Lieben und Rossi CLIX, 58; Valeriansäuren verschiedenen Ursprungs, untersucht von Erlenmeyer und Hell CLX, 257; aus Isobutylcyanür 268; aus der Baldrianwurzel 271; aus optisch-inactivem Amylalkohol 278; aus optisch-activem Amylalkohol 282; aus Leucin 285; aus gewöhnlichem Gährungsamylalkohol durch partielle Oxydation 289; aus activem Amylalkohol von bedeutendem Polarisationsvermögen 293; charakteristischste Eigenschaften der Valeriansäuren verschiedener Abstammung tabellarisch zusammengestellt 301; über die Zerstörung des Polarisationsvermögens der activen Säure 302.
Valeriansaures Amyloxyd : über dessen Polarisationsvermögen, von Erlenmeyer und Hell CLX, 289.
Valeriansaures Zink, über die Einwirkung desselben auf Weingeist, von Kind CLVII, 325.
Vanadium : über dessen Stellung im System der Elemente, von Mendelejeff Suppl. VIII, 167.
Verdampfung : über die Zeitdauer der Verdampfung und Wieder-

verdichtung fester Körper, von Naumann CLIX, 334.
Vierfach-Bromkohlenstoff : Untersuchung desselben (zweite Abhandlung), von Bolas und Groves CLX, 160; Verhalten gegen oxalsaures Silber 172; gegen Ammoniak 173; gegen Alkohol 175.

W.

Wasser : über einen Apparat zur Wasserbildung, von Wöhler CLVII, 111; über die Einwirkung des Wassers auf das Eisen und des Wasserstoffs auf das Eisenoxyd, von Deville CLVII, 71; über die Bestimmung der Kohlensäure in kalkhaltigem Wasser durch Titrirung, von Knapp CLVIII, 112; über das Wasser des irländischen Meeres, von Thorpe und Morton CLVIII, 122; über dolomitische Quellen des Frankenjura, von Gorup-Besanez Suppl. VIII, 230; über die städtischen Grundwasser, von Aeby CLX, 303; Analyse des Trinkwassers von Magdeburg und Bern und eines Trainwassers 310.
Wasserstoff: volumetrische Bestimmung des typischen Wasserstoffs in Ammoniakbasen, von Schiff CLIX, 158.
Weingeist, vgl. Alkohol.
Werthigkeit : Bemerkungen zu der Lehre von der Werthigkeit der Elemente, von Mendelejeff Suppl. VIII, 213.
Wismuthoxyd : über Verbindungen desselben mit der Schwefelsäure, von Leist CLX, 29.

X.

Xylol : Verhalten des Xylols gegen Benzylchlorid und feinzertheilte Metalle, untersucht von Zincke CLIX, 371.

Y.

Yttrium : Bemerkungen über dessen Atomgewicht, von Mendelejeff Suppl. VIII, 194.

Z.

Zinnäthylphenylchlorid, untersucht von Ladenburg CLIX, 257.
Zinndiäthylchlorid, untersucht von Ladenburg CLIX, 257.
Zinnsäure, aus Boraxschmelze krystallisirt, untersucht von Knop CLIX, 49; phosphorsaure, aus Phosphorsalzschmelze krystallisirt 39.
Zinntriäthylchlorür, untersucht von Ladenburg CLIX, 256.
Zinntriäthyljodür, untersucht von Ladenburg CLIX, 255.
Zinntriäthylnitrat, untersucht von Ladenburg CLIX, 254.
Zinntriäthylphenyl, Untersuchung desselben von Ladenburg CLIX, 251.
Zirkonsäure, aus Boraxschmelze krystallisirt, untersucht von Knop CLIX, 51; phosphorsaure, aus Phosphorsalzschmelze krystallisirt 44.

Autorenregister.

A.

Ador (E.) und Meyer (V.), Untersuchungen über die Constitution der zweifach-substituirten Benzole CLIX, 1.

Aeby (C.), über die städtischen Grundwasser CLX, 303.

Aguiar (A. A. de) und Bayer, neues Auflösungsmittel des Indigotins CLVII, 366.

Angerstein (Ed.), Beiträge zur Kenntnifs der Brom- und Dibrombenzoësäure CLVIII, 1.

Armstrong (H. E.), über die Einwirkung der Schwefelsäure auf die natürlichen Alkaloïde CLIX, 387.

B.

Baehr-Predari (R.) und Petersen, vgl. Petersen und Baehr-Predari.

Barth (L.), über die Umwandlung der Oxybenzoësäure in Protocatechusäure und die Constitution der letzteren CLIX, 230.

Barth (L.) und Senhofer (K.), über Disulfobenzoësäure und eine neue Dioxybenzoësäure CLIX, 217.

Bayer (A.) und Aguiar, vgl. Aguiar und Bayer.

Bayer (K. J.), Beiträge zur Kenntnifs des Indiums CLVIII, 372.

Beilstein (F.) und Kuhlberg (A.), Untersuchungen über Isomerie in der Benzoëreihe. Vierzehnte Abhandlung. Ueber die Bestimmung des chemischen Ortes in einigen Toluolderivaten CLVIII, 335.

Bender (C.), über die Hydrate des Magnesiumoxychlorids CLIX, 341.

Berthelot (M.), über die Einwirkung des Phenols auf Ammoniak CLVII, 109.

Birnbaum (K.), über die Einwirkung der schwefligen Säure auf Platinchlorid CLIX, 116.

Böttger (R.) und Petersen (Th.), über einige Stickstoffverbindungen des Anthrachinons CLX, 145.

Bolas (Th.) und Groves (C. E.), über den Vierfach-Bromkohlenstoff CLX, 160.

Borgmann (E.) und Graebe (C.), vgl. Graebe und Borgmann.

Bouchardat (G.), über die künstliche Bildung des Dulcits CLX, 338.

Burnside (A.) und Matthiessen, vgl. Matthiessen und Burnside.

C.

Claus (Ad.), Beiträge zur Kenntnifs der Schwefelstickstoffsäuren CLVIII, 52, 194.
—, über die Zersetzung des Acroleïnammoniaks durch trockene Destillation CLVIII, 222.
Caro (H.) und Graebe (C.), vgl. Graebe und Caro.

D.

Deville (H. Sainte-Claire), über die Einwirkung des Wassers auf das Eisen und des Wasserstoffs auf das Eisenoxyd CLVII, 71.
Duquesnel, über das krystallisirte Aconitin CLX, 341.

E.

Erlenmeyer (E.), über die Bildung einer Methyloisäthionsäure CLVIII, 260.
—, zur Fleischmilchsäure CLVIII, 262.
—, Darstellung von absolutem Alkohol CLX, 249.
Erlenmeyer (E.) und Hell (C.), über Valeriansäuren verschiedenen Ursprungs CLX, 257.
Ernst (Fr.) und Zwenger (C.), über gallussaure Aether CLIX, 27.

F.

Faust (A.), über Phtalsäurederivate CLX, 56.
Faust (A.) und Saame (E.), über Naphtalinderivate CLX, 65.
Fittig (R.), über die angebliche Bibasicität der Gluconsäure und Lactonsäure CLIX, 111.
Fittig (R.) und Remsen (I.), Untersuchungen über die Constitution des Piperins und seiner Spaltungsproducte Piperinsäure und Piperidin CLIX, 129.
Friedburg (L. H.), über die Entstehungsbedingungen der Orthomonobrombenzoësäure CLVIII, 19.
Friedel (C.) und Ladenburg (A.), über Silicopropionsäure und ihren Aether CLIX, 259.
Friswell (R. J.), über ein neues Thalliumdoppelsalz CLIX, 383.

G.

Gal (H.), über die bromhaltigen Derivate des Essigsäure-Anhydrids CLVII, 369.
Geromont (F.), zur Constitution der Allylverbindungen CLVIII, 369.
Gorup-Besanez (E. v.), kleinere Mittheilungen CLVII, 282.
—, über dolomitische Quellen des Frankenjura Suppl. VIII, 230.
Gorup-Besanez (E. v.) und Grimm (F.), Synthese des Rautenöls CLVII, 275.
Gottlieb (J.), über die Entstehung und Eigenschaften der Monochlorcitramalsäure CLX, 101.
Graebe (C.), über Pyren CLVIII, 285.
Graebe (C.) und Borgmann (E.), Notiz über Eugenol und Bimethoxybenzoësäure CLVIII, 282.
Graebe (C.) und Caro (H.), über Acridin CLVIII, 265.
Graebe (C.) und Liebermann (C.), über Anthracenderivate CLX, 121.
Griefsmayer (V.), über das Verhalten von Stärke und Dextrin gegen Jod und Gerbsäure CLX, 40.
Grimm (F.), über die Destillationsproducte eines Gemenges von buttersaurem und essigsaurem Kalk CLVII, 249.
—, über die Fettsäuren des ungarischen Weinfuselöls und einige Caprinsäurederivate CLVII, 264.

Grimm (F.) und Gorup-Besanez, vgl. Gorup-Besanez und Grimm.
Groves (C. E.) und Bolas (Th.), vgl. Bolas und Groves.
Grünzweig (C.), über Buttersäure verschiedenen Ursprungs CLVIII, 117.

H.

Habermann (J.) und Hlasiwetz (H.), vgl. Hlasiwetz und Habermann.
Heintz (W.), ein Zink-Calcium-Doppelsalz der Aethylenmilchsäure als Mittel zur Reindarstellung dieser Säure CLVII, 291.
—, über die Producte der Zersetzung der Aethylidenchlor- und der Aethylidenjodpropionsäure beim Kochen mit Kalkmilch CLVII, 295.
—, über die Natur der Milchsäure des Fleisches CLVII, 314.
—, Notiz über Diäthylidenlactamidsäure CLX, 35.
Hilger, neues Vorkommen des Inosits im Pflanzenreiche und Ueberführung desselben in Paramilchsäure CLX, 338.
—, über die Verbreitung von Paralbumin in den serösen Transsudaten CLX, 338.
Hlasiwetz (H.), über die Basicität der Gluconsäure und Lactonsäure CLVIII, 253.
Hlasiwetz (H.) und Habermann (J.), über die Proteïnstoffe CLIX, 304.
Hoehn (H.) und Reichardt (E.), über Gewinnung und Zusammensetzung des Hyoscyamins CLVII, 98.
Hoffmeister (W.), über Phenyläther und Diphenylenoxyd CLIX, 191.
Horstmann (A.), Bemerkung CLX, 256.
Hübner (H.), über Isomerieen der aromatischen Säuren CLVIII, 1, 33.
Hübner (H.) und Müller (K.), Untersuchung über Glycerin- und Allylverbindungen und ihre gegenseitigen Beziehungen CLIX, 168.

J.

Jacobsen (O.), Untersuchung der Fleischflüssigkeit von Phocaena communis CLVII, 227.
—, Untersuchung des indischen Geraniumöls CLVII, 232.
—, Untersuchung eines sehr dichten schwedischen Torfs CLVII, 240.
—, über einige Verbindungen des Chlorals mit Alkoholen und mit Amiden CLVII, 243.

K.

Kachler (J.), Studien über die Verbindungen aus der Campher-gruppe CLIX, 281.
Knapp (K.), zur Bestimmung der Kohlensäure im Brunnenwasser CLVIII, 112.
Knop (A.), aus Phosphorsalz krystallisirte Titansäure ist nicht Anatas CLVII, 363.
—, Untersuchungen einiger aus Phosphorsalz- und Boraxschmelze krystallisirter Körper (Fortsetzung) CLIX, 36.
Koelle (R.), über Bimethyl- und Biäthylprotocatechusäure CLIX, 240.
Krämer (G.) und Pinner (A.), über die Einwirkung von Chlor auf Aldehyd CLVIII, 37.
Kraut (K.), über Essigpiperidinverbindungen CLVII, 66.
—, über die Einwirkung von Salzen auf Weingeist CLVII, 323.
—, über die Zersetzung des Phosphorchlorürs durch Wasser CLVIII, 332.
Kraut (K.) und Popp (O.), Kaliumamalgam und Natriumamalgam CLIX, 188.

Kretschmer (O.) und Liebermann (C.), vgl. Liebermann und Kretschmer.
Kuhlberg (A.) und Beilstein (F.), vgl. Beilstein und Kuhlberg.

L.

Ladenburg (A.), über das Zinntriäthylphenyl CLIX, 251.
Ladenburg (A.) und Friedel (C.), vgl. Friedel und Ladenburg.
Leist (A.), Verbindungen des Wismuthoxyds mit der Schwefelsäure CLX, 29.
Lieben (A.) und Rossi (A.), Umwandlung von Ameisensäure in Methylalkohol CLVIII, 107.
—, über den normalen Butylalkohol CLVIII, 137.
—, über normale Valeriansäure CLIX, 58.
—, über normalen Amylalkohol und Capronsäure CLIX, 70.
Liebermann (C.), über Chrysen CLVIII, 299.
Liebermann (C.) und Graebe (C.), vgl. Graebe und Liebermann.
Liebermann (C.) und Kretschmer (O.), Nachträgliches über den Propargyläther CLVIII, 230.
Liebig (J. v.), über Seidenraupenkrankheit CLVIII, 96.
Limpricht (H.) und Schwanert (H.), über Toluylenalkohol, Isotoluylenalkohol und Stilbenalkohol CLX, 177.
Linnemann (E.), vorläufige Mittheilungen CLVII, 119.
—, über eine wesentliche Verbesserung in der Methode der fractionirten Destillation CLX, 195.
—, zur Lagerungsformel des Allylalkohols CLX, 251.
Linnemann (E.) und Zotta (V. v.), Umwandlung des Acetons in Milchsäure CLIX, 247.
—, Phenol aus Glycerin Suppl. VIII, 254.
Lossen (W.), über die Chlorhydrate des Hydroxylamins CLX, 242.

M.

Maly (R.), einfache Darstellung von salzsaurem Kreatinin aus Harn CLIX, 279.
Matthiessen (A.) und Burnside (W.), über die Einwirkung des Chlorzinks auf Codeïn CLVIII, 131.
Mayrhofer (J.), über das Verhalten der Arsensäure gegen Salzsäure CLVIII, 326.
Medicus (L.), Verbindungen einiger Aldehyde mit Amiden CLVII, 44.
Mendelejeff (D.), die periodische Gesetzmäßigkeit der chemischen Elemente Suppl. VIII, 133.
Mercier (G.), über die Fabrikation der Mennige CLX, 252.
Messel (R.), über Strychninoxäthyl-Verbindungen CLVII, 7.
—, über Sulfomaleïnsäure CLVII, 15.
Meyer (V.) und Ador (E.), vgl. Ador und Meyer.
Mills (E.), über die Nitrirung des Chloroforms CLX, 117.
Morton (E. H.) und Thorpe (T. E.), vgl. Thorpe und Morton.
Müller (F. C. G.), Apparat zur Condensation von Ammoniak bei Vorlesungen CLVII, 348.
—, Erhitzung des Quecksilbers durch den galvanischen Strom, Vorlesungsversuch CLVIII, 135.
Müller (K.) und Hübner (H.), vgl. Hübner und Müller.
Mulder (E.), über Allantoïn und davon abgeleitete Körper CLIX, 349.
—, über die Umsetzung von Ameisensäure in Methaldehyd CLIX, 366.
Munroe (C. E.), über die Anwendung poröser Hohlkegel zum Filtriren CLIX, 274.

Munroe (C. E.), zur Bestimmung der Phosphorsäure CLIX, 276.
Myers (J.), über die Zersetzungstemperatur des Schwefelwasserstoffgases CLIX, 124.
—, über arsenhaltiges Schwefelwasserstoffgas CLIX, 127.

N.

Naumann (A.), über die Zeitdauer der Verdampfung und Wiederverdichtung fester Körper CLIX, 334.
—, über Dissociation und Rückbildung des carbaminsauren Ammoniums CLX, 1.

P.

Perkin (W. H.), über einige neue bromhaltige Derivate des Cumarins CLVII, 115.
—, über künstliches Alizarin CLVIII, 315.
—, über einige Derivate des Anthracens CLVIII, 319.
Personne (J.), Umwandlung des Chlorals zu Aldehyd, durch umgekehrte Substitution CLVII, 113.
Petersen (Th.), Dinitrochlorphenol von 69° Schmelzpunkt CLVII, 165.
—, über die Constitution der Nitrochlorphenole CLVII, 171.
Pertersen (Th.) und Baehr-Predari (R.), über Chlorphenolsulfosäuren CLVII, 121.
—, Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf die Chlorphenolsulfosäuren CLVII, 154.
Petersen (Th.) und Böttger (R.), vgl. Böttger und Petersen.
Pinner (A.) und Krämer (G.), vgl. Krämer und Pinner.
Popp (O.), über die Excremente der gemeinen Fledermaus CLVIII, 115.
Popp (O.) und Kraut (K.), vgl. Kraut und Popp.

R.

Reichenbach (E.), über Maulbeerblätter aus Turkestan CLVIII, 92.
Reichardt (E.) und Hoehn, vgl. Hoehn und Reichardt.
Remsen (I.) und Fittig (R.), vgl. Fittig und Remsen.
Rinne (A.) und Tollens (B.), über das Allylcyanür oder Crotonitril CLIX, 105.
—, Oxydation des Allylalkohols CLIX, 110.
Rosengarten (F.) und Strecker (A.), über die Spaltung des Caffeïdins durch Barythydrat CLVII, 1.
Rossi (A.), Synthese des normalen Propylalkohols mittelst Aethylalkohols CLIX, 79.
Rossi (A.) und Lieben (A.), vgl. Lieben und Rossi.

S.

Saame (E.) und Faust (A.), vgl. Faust und Saame.
Schaal (E.), über einige aus Asparaginsäure entstehende Producte CLVII, 24.
Schäfer, über Thiercellulose CLX, 312.
—, über das Vorkommen chondrigener Substanz in den Tunicaten CLX, 330.
Schiff (H.), über die Synthese des Coniins CLVII, 352.
—, Notizen zur organischen Analyse CLIX, 158.
Schneider (W. v.), Studien über die Constitution des Diamylens CLVII, 185.
Schreder (J.), über die Oxypikrinsäure (Styphninsäure) CLVIII, 244.

Schützenberger (P.), über die Acetylderivate der Kohlehydrate, des Mannits und seiner Isomeren und einiger anderer Pflanzenstoffe CLX, 74.
—, über eine neue Klasse von Platinverbindungen Suppl. VIII, 242.
Schwanert (H.) und Limpricht (H.), vgl. Limpricht und Schwanert.
Senhofer (K.) und Barth (L.), vgl. Barth und Senhofer.
Smith (L.), über die Bestimmung der Alkalien in Silicaten durch Aufschliefsung mit kohlensaurem Kalk und Salmiak CLIX, 82.
Sommaruga (E. v.), über die Naphtylpurpursäure und ihre Derivate CLVII, 327.
Strecker (A.) und Rosengarten, vgl. Rosengarten und Strecker.

T.

Thomson (W.), über die Gröfse der Atome CLVII, 54.
Thorpe (T. E.) und Morton (E. H.), über das Wasser des irländischen Meeres CLVIII, 122.
Tollens (B.), über den Siedepunkt und das specifische Volum des Allylalkohols CLVIII, 104.
—, Ueberführung des Allylalkohols in Propylalkohol CLIX, 92.
Tollens (B.) und Rinne (A.), vgl. Rinne und Tollens.

V.

Volhard (J.), über die Zersetzung von Cyan durch alkoholische Salzsäure CLVIII, 118.

W.

Weidel (H.), über eine neue Basis aus dem Fleischextract CLVIII, 353.
Wieland (Th.), über Brenzweinsulfosäure CLVII, 34.
Wöhler (F.), Apparat zur Wasserbildung CLVII, 111.

Z.

Zincke (Th.), über eine neue Reihe aromatischer Kohlenwasserstoffe CLIX, 367.
Zöller (Ph.), Untersuchung eines Himalayathees CLVIII, 180.
Zotta (V. v.) und Linnemann (E.), vgl. Linnemann und Zotta.
Zwenger (C.) und Ernst (Fr.), vgl. Ernst und Zwenger.

Ausgegeben am 1. Februar 1872.

Druck von Wilhelm Keller in Gießen.

RETURN TO ⟶ CIRCULATION DEPARTMENT
202 Main Library

4734

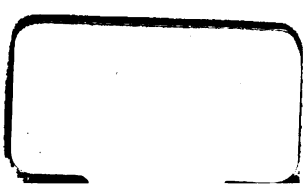
LOAN PERIOD 1	2	3
HOME USE		
4	5	6

ALL BOOKS MAY BE RECALLED AFTER 7 DAYS

RENEWALS AND RECHARGES MAY BE MADE 4 DAYS PRIOR TO DUE DATE.
LOAN PERIODS ARE 1-MONTH, 3-MONTHS, AND 1-YEAR.
RENEWALS: CALL [illegible]

DUE AS STAMPED BELOW

LIBRARY USE ONLY
MAR 08 1990
CIRCULATION DEPT.

MAR 08 1990
CIRCULATION

UNIVERSITY OF CALIFORNIA, BERKELEY
FORM NO. DD6, 60m, 1/83 BERKELEY, CA 94720